

Premières observations sur les produits volatils émis par les poires

par PHAN-CHON-TON (*)

Laboratoire de biologie végétale C. N. R. S., Bellevue.

PREMIÈRES OBSERVATIONS SUR LES PRODUITS VOLATILS
ÉMIS PAR LES POIRES, par PHAN-CHON-TON.

Fruits, vol. 20, n° 8, sept. 1965, p. 383 à 390.

RÉSUMÉ. — Les produits volatils émis par les poires ont pu être étudiés, grâce à une technique de chromatographie en phase gazeuse, sur dix variétés de cette espèce fruitière. Avec deux d'entre elles, on a pu suivre l'évolution de cette émission dans le temps. Ces premières observations semblent indiquer que les poires des différentes variétés émettent qualitativement les mêmes substances volatiles, que celles-ci ont entre elles des proportions différentes, particulières à chaque variété, et que ces proportions semblent se maintenir au cours de l'évolution des fruits, en dépit des variations de la quantité globale émise.

Introduction.

Les produits volatils émis par les fruits contribuent à la composition de leur arôme. L'on sait, par expérience, que chaque fruit a son parfum particulier ; ceci n'est pas seulement valable pour une même espèce de fruit, mais aussi pour les différentes variétés d'une même espèce.

Nous avons tenté, dans cette étude faite sur 10 variétés de Poires (Williams, Packham's Triumph, Beurré Hardy, Doyenné du Comice, Belle Épine du Mas, Beurré Diel, Beurré Clairgeau, Louise-Bonne, Comtesse de Paris, Passe-Crassane), de caractériser ces arômes grâce à une technique objective, la chromatographie en phase gazeuse. Bien entendu, la sensation fournie par l'odorat n'est pas uniquement définissable par de telles données ; certains produits abondants peuvent ne provoquer qu'une sensation insignifiante et réciproquement. Mais les données analytiques offrent l'avantage d'être indépendantes de l'observateur.

Matériel.

Les Poires nous ont été fournies par l'École nationale d'Horticulture de Versailles. Chacune des variétés avait été récoltée à la période considérée comme la plus favorable, et, dès l'arrivée au laboratoire, entreposée en caisse à 0° C.

(*) Avec l'assistance technique de M^{lle} D. BERTHAULT et de M. R. DELACHE.

Protocole d'expérience.

a) *Préparation des fruits.* Les fruits, une fois sortis de la chambre à 0° C, sont placés pendant une vingtaine d'heures dans une chambre à 12° C, puis ramenés à la température du laboratoire, où ils séjournent une nuit avant le début de l'expérience. On fait alors un tri sévère afin de ne mettre en essai que des fruits dont l'apparence est absolument saine.

Chaque fruit étudié est pesé, puis on adapte sur une partie de son épiderme, un entonnoir de 25 mm de grand diamètre. On lute les bords de l'entonnoir avec de la paraffine fondue. L'extrémité effilée (e) de l'entonnoir est fermée par un fragment de tube de caoutchouc souple (c) et un morceau de baguette de verre pleine servant de bouchon (b) (1).

Le fruit ainsi préparé (fig. 1) est placé dans un bocal dont le couvercle est percé de trois orifices. Deux de ceux-ci (A et S) servent au balayage de l'enceinte par un courant d'air. Le troisième sert à faire passer la partie effilée (e) de l'entonnoir de telle sorte que le fragment de caoutchouc souple (c) et le bouchon de verre (b) soient à l'extérieur du bocal. Les fentes laissées dans l'orifice sont obstruées par de la paraffine fondue.

b) *Prélèvement des gaz.* Le bocal, une fois rendu étanche, est soumis à un balayage continu par de l'air, dont le débit est de 10 litres à l'heure. Journellement, on mesure l'intensité respiratoire et on fait un prélèvement pour l'analyse des produits volatils.

La mesure de l'intensité respiratoire se fait par la méthode de Pettenkofer (absorption du CO₂ par une

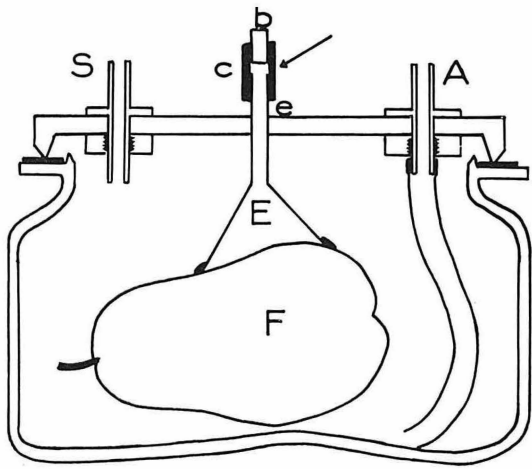


Fig. 1 ←

Fig. 2 →

Fig. 3 ↓

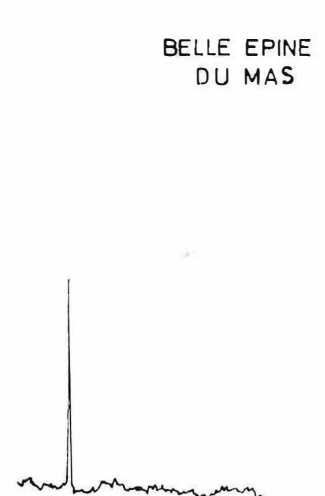
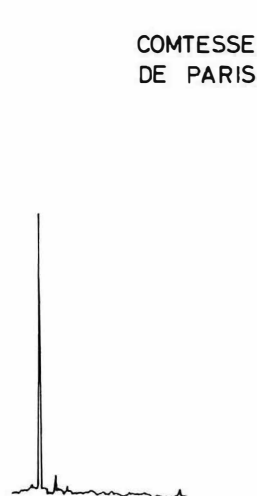
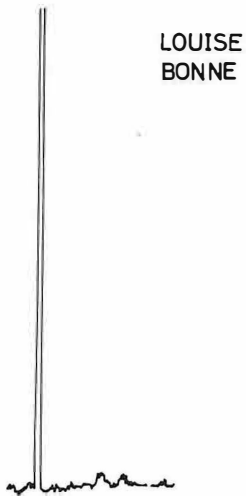
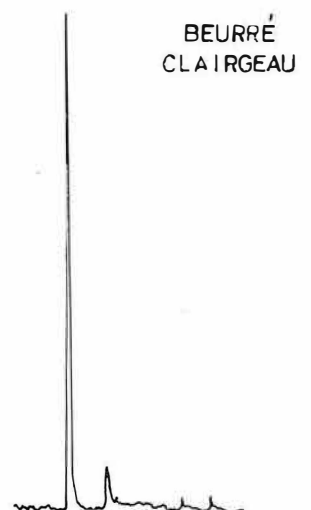
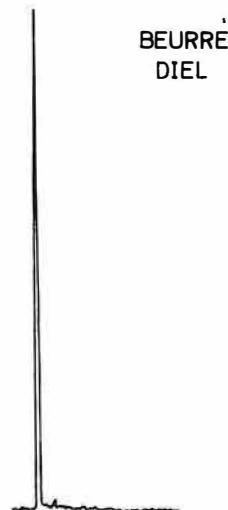
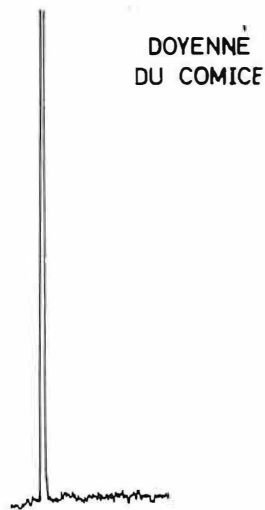
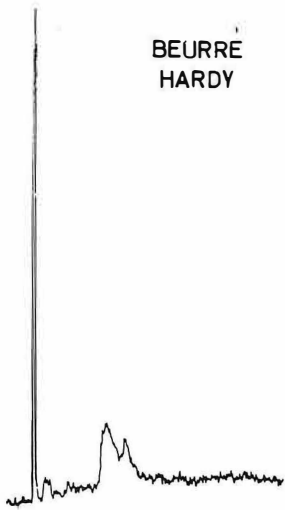
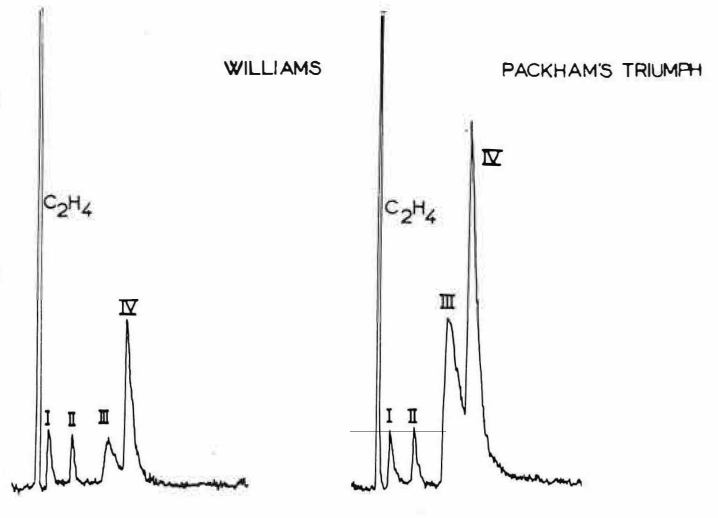


FIG. 1. — Schéma du récipient d'expérience.

F : Fruit ; E : entonnoir luté sur le fruit ; A et S : entrée et sortie de l'air de balayage ; e : extrémité effilée de l'entonnoir ; c : caoutchouc souple ; b : bouchon de verre ; flèche : endroit où l'on pique l'aiguille de la seringue de prélèvement.

FIG. 2. — Chromatogrammes de la fraction légère de l'émission volatile des poires Williams et Packham's Triumph.

I, II, III, IV : pics décelés (voir leur identité dans le texte).

FIG. 3. — Chromatogrammes de la fraction légère de l'émission volatile de huit variétés de poires.

solution décinormale de baryte et dosage de la baryte restante par une solution décinormale d'acide oxalique). La durée de la mesure respiratoire est généralement d'une demi-heure.

Après cette demi-heure, on prélève, à l'aide d'une seringue étanche aux gaz dont on pique l'aiguille à travers le caoutchouc souple (c) à l'endroit indiqué par la flèche sur la figure 1, un millilitre de l'atmosphère qui règne dans l'enceinte E. On injecte ce volume gazeux dans l'appareil de chromatographie pour en faire l'analyse.

On suit ainsi parallèlement l'évolution de l'émission du gaz carbonique et celle des produits volatils « prélevés à l'état gazeux ». Cette technique de prélèvement est assimilable à celle du « headspace » décrite et employée par plusieurs chercheurs (2, 3, 4, 5).

Analyse des produits volatils.

Nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse. Les conditions de travail ont été les suivantes :

Chromatographe Aerograph Modèle A-600 B (HY-FI) muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

Colonne en acier inoxydable, de 1/8 de pouce de diamètre et de 3 m de long.

Phase stationnaire : Carbowax 1540, 10 % sur Chromosorb W.

Température de la colonne : 35 à 50° C.

Gaz vecteur : Air purifié (1).

Débit du gaz vecteur : 25 ml/mn.

Résultats.

a) *Aromagrammes des diverses variétés de Poires.* Les figures 2 et 3 montrent la composition de l'atmosphère « prise à l'état gazeux » régnant autour des poires de diverses variétés. On constate que seules les variétés Williams et Packham's Triumph donnent des aromagrammes avec plusieurs pics visibles. Chez les autres poires, seul le pic de l'éthylène est important ;

les autres produits, étant beaucoup moins abondants dans les échantillons prélevés, ne donnent que des pics à peine ébauchés ou même inexistantes. L'arôme, dans le cas de ce. variétés, est dès maintenant étudié par une autre technique qui consiste à balayer une grande quantité de fruits par un courant d'air passant ensuite dans des pièges retenant les produits entraînés par l'air ; ces produits se trouvent alors accumulés en plus grandes quantités.

Un premier point qui ressort de cette revue d'ensemble est le fait que ce sont les variétés précoces, hâtives, et ne supportant pas un long séjour à l'entrepôt, qui émettent le plus de substances volatiles légères. Ceci a déjà été observé par HANSEN en 1942 (6).

Une deuxième constatation porte sur la concentration importante de l'éthylène parmi les produits volatils légers. Cette constatation est évidente chez la plupart des variétés ; elle est également valable chez Williams et Packham's Triumph, lorsque les fruits ne sont pas avancés.

Enfin, lorsqu'on examine la composition qualitative des aromagrammes, on est frappé par la constance de celle-ci. On retrouve toujours les mêmes constituants, dont, certes, les concentrations varient dans les différentes variétés et aux divers stades de l'évolution des fruits.

b) *Évolution des proportions des diverses substances volatiles au cours de la vie du fruit.*

Pour les raisons déjà exposées plus haut, de cette étude sur le 10 variétés, seuls les résultats obtenus avec deux d'entre elles sont dès maintenant exploitables. On peut considérer ces résultats de deux points de vue

1° les variations relatives des proportions des substances volatiles les unes par rapport aux autres ;

2° l'évolution de la proportion d'une même substance au cours du temps.

Comme il est vraisemblable que ces deux aspects ne sont pas sans incidence mutuelle l'un sur l'autre, nous avons réuni les résultats en des diagrammes à trois dimensions, à l'aide desquels on peut apprécier en même temps les proportions relatives et l'évolution de la proportion d'une substance donnée dans le temps.

D'autre part, il nous a paru intéressant d'exprimer les résultats de deux façons

1° sous la forme de quantités absolues fournies directement par les chromatogrammes, c'est-à-dire présentes dans un millilitre de l'atmosphère prélevée (fig. 4 et 5),

2° sous la forme de proportions relatives de cha-

WILLIAM S
Produits volatils légers
concentration dans 1ml

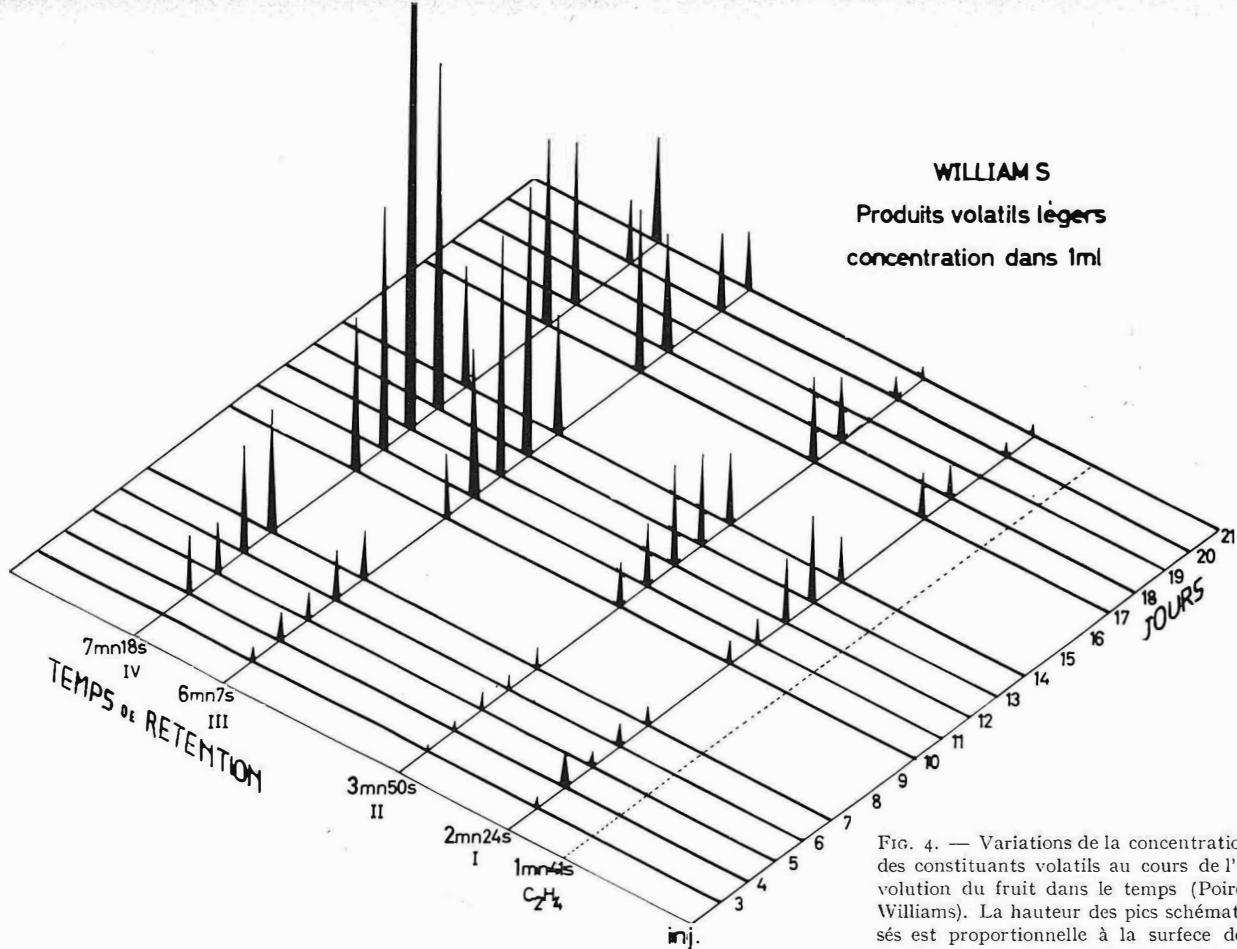


FIG. 4. — Variations de la concentration des constituants volatils au cours de l'évolution du fruit dans le temps (Poires Williams). La hauteur des pics schématisés est proportionnelle à la surface des pics dans le chromatogramme réel.

PACKHAM'S TRIUMPH
Produits volatils légers
concentration dans 1ml

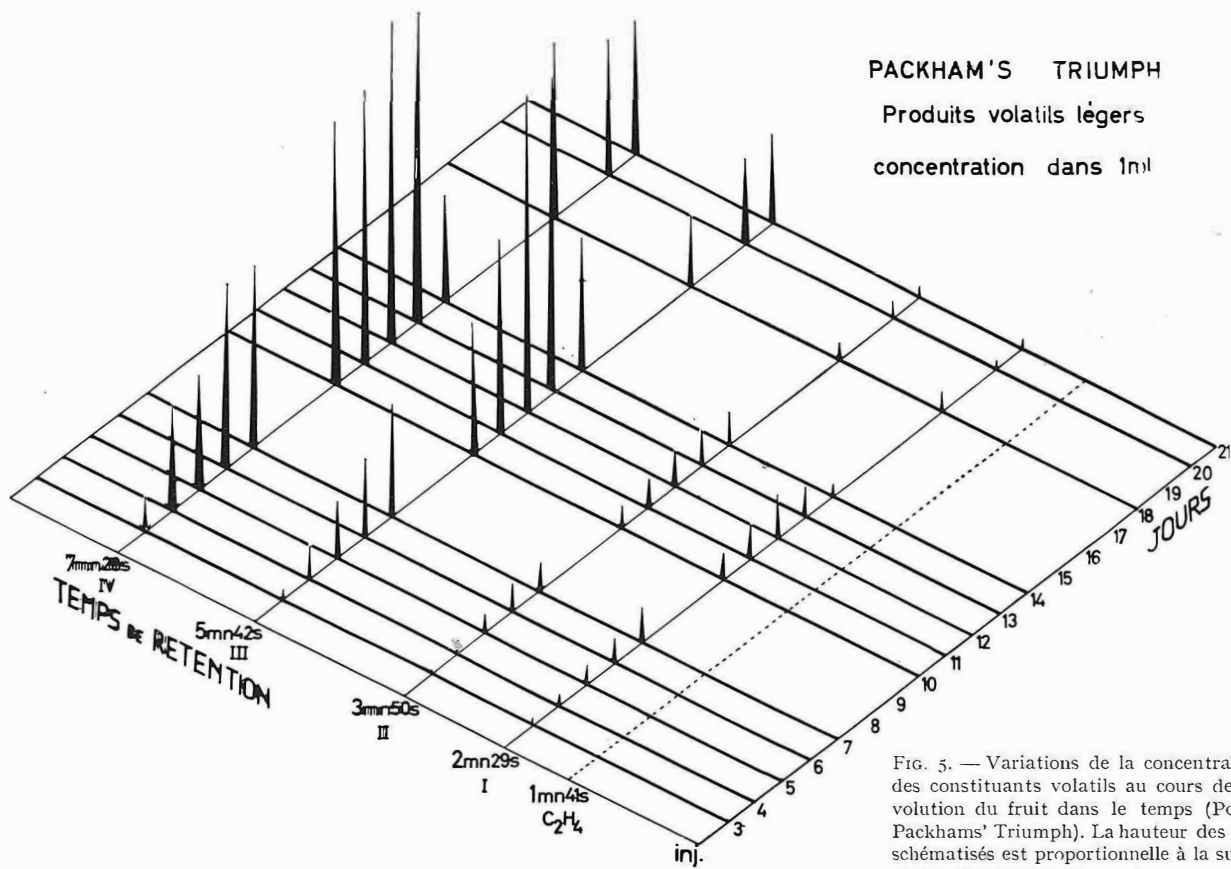


FIG. 5. — Variations de la concentration des constituants volatils au cours de l'évolution du fruit dans le temps (Poires Packham's Triumph). La hauteur des pics schématisés est proportionnelle à la surface des pics dans le chromatogramme réel.

WILLIAMS
Produits volatils légers
proportions relatives

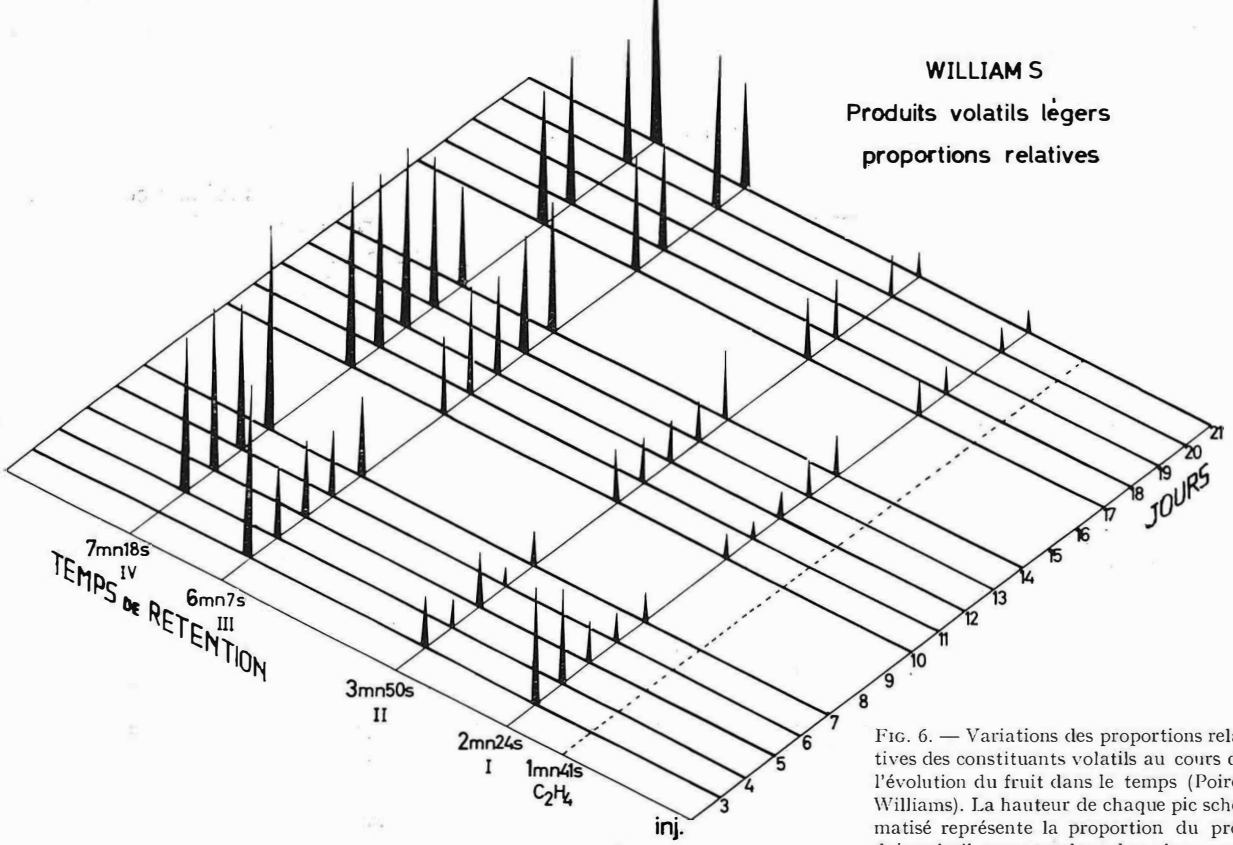


FIG. 6. — Variations des proportions relatives des constituants volatils au cours de l'évolution du fruit dans le temps (Poires Williams). La hauteur de chaque pic schématisé représente la proportion du produit volatil correspondant dans la somme des surfaces des quatre pics du chromatogramme réel.

PACKHAM'S TRIUMPH
Produits volatils légers
proportions relatives

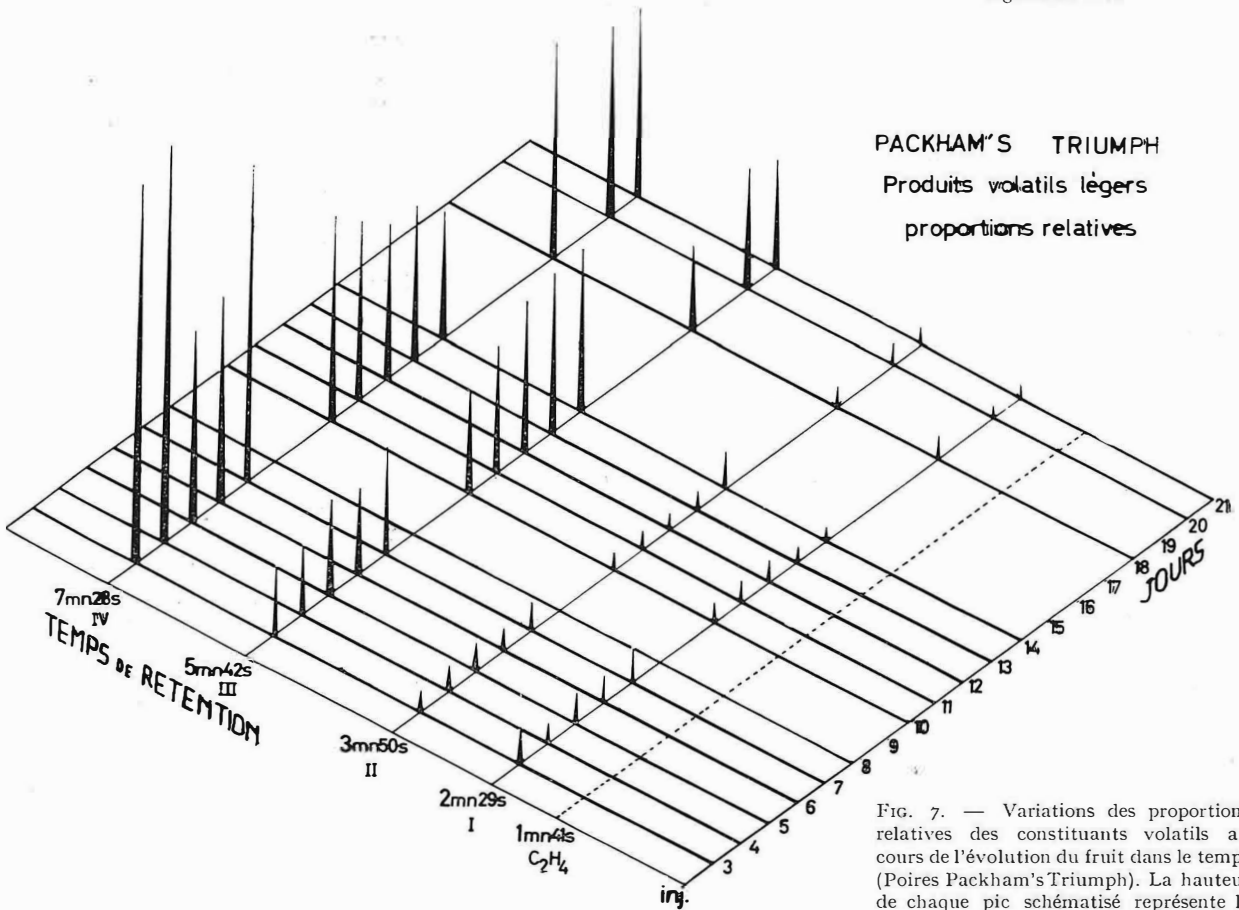


FIG. 7. — Variations des proportions relatives des constituants volatils au cours de l'évolution du fruit dans le temps (Poires Packham's Triumph). La hauteur de chaque pic schématisé représente la proportion du produit volatil correspondant dans la somme des surfaces des quatre pics du chromatogramme réel.

cune des substances par rapport à l'ensemble des substances mesurables (fig. 6 et 7).

Dans le premier cas, on observe des variations très fortes tant dans les proportions des divers pics d'un même chromatogramme, que dans l'évolution de chaque pic dans le temps. Dans le deuxième cas, on dénote une certaine constance à quelque moment qu'on fasse l'analyse.

c) *Essais d'identification des substances volatiles décelées.*

Il est logique, lorsqu'on dénombre des pics dans un chromatogramme, d'essayer de les identifier. C'est une tâche difficile et dont le résultat est toujours soumis à l'incertitude. Nous sommes en train de procéder à des études systématiques pour l'identification des substances décelées. Les quelques résultats relatés ci-après ne sont donnés que sous réserve de confirmation ultérieure.

On peut voir sur les diagrammes obtenus avec Williams et Packham's Triumph, en dehors de l'éthylène (sorti au bout de 1 mn 41 s, c'est-à-dire, dans les conditions données ci-dessus, à une distance de 2,8 cm du point d'injection), quatre pics importants, dont on peut comparer les temps et distances de rétention dans le tableau 1. (Pour des raisons de commodité d'expression, nous avons adopté le terme de « distance » de rétention, qui signifie : les conditions de chromatographie étant définies ci-dessus, distance mesurée entre le sommet d'un pic et la verticale du point d'injection, la vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur étant de 20 pouces à l'heure, c'est-à-dire 50,8 cm à l'heure.)

TABLEAU 1.

Temps et distances de rétention des produits volatils émis par les poires Williams et Packham's Triumph.

PIC	WILLIAMS		PACKHAM'S TRIUMPH	
	Temps	Distance	Temps	Distance
I	2 mn 29 s	4,2 cm	2 mn 24 s	4,1 cm
II	3 mn 50 s	6,4 cm	3 mn 50 s	6,4 cm
III	5 mn 42 s	9,6 cm	6 mn 7 s	10,2 cm
IV	7 mn 28 s	12,6 cm	7 mn 18 s	12,3 cm

On peut raisonnablement considérer que les pics I, II et IV correspondent à des substances identiques pour les deux variétés. Seul le pic III de Packham's

Triumph semble se distinguer nettement du pic III de Williams.

Pour l'identification de ces substances, nous avons étudié plusieurs séries de corps : des alcools, des aldéhydes, des acétates d'alcools de même série, des esters méthyliques d'acides de même série. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

TABLEAU 2.

Température d'ébullition, distance et temps de rétention des produits volatils témoins.

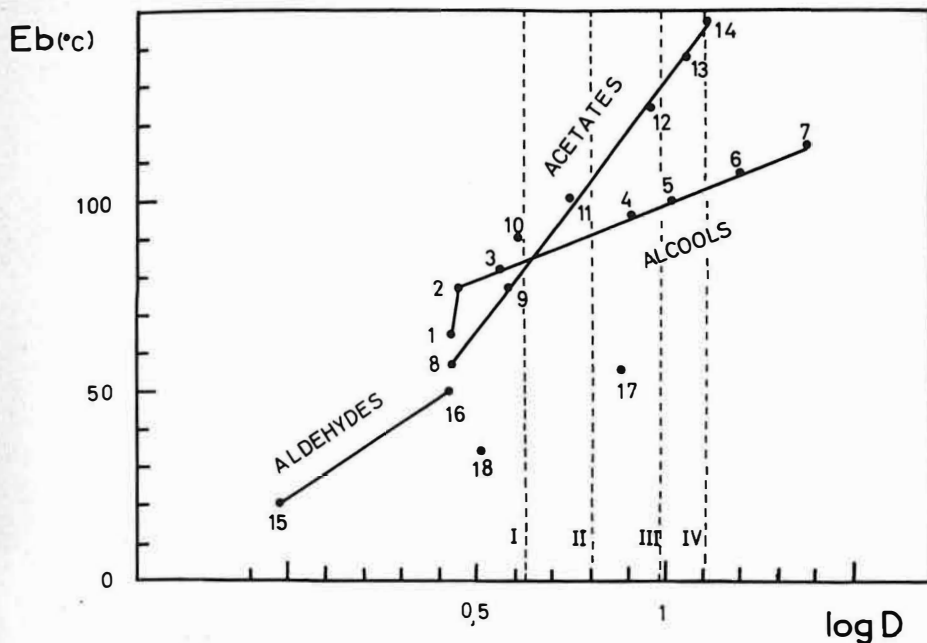
PRODUIT	TEMP. EB.	DISTANCE RÉT.	TEMPS RÉT.	
Alcool méthylique..	65° C	2,75 cm	3 mn 14 s	
éthylque...	78	2,90	3	25
isopropylique	82	3,70	4	21
propylique...	97	8,30	9	48
butylique ..				
secondaire...	100	10,50	12	23
isobutylique..	108	16,00	18	47
n-butylique..	115	24,00	28	09
Acétate de méthyle.	57	2,75	3	14
d'éthyle...	77	3,80	4	29
d'isopropyle	91	4,10	4	50
de propyle..	101	5,70	6	43
de butyle...	125	9,10	10	44
d'isoamyle.	138	11,60	13	41
d'amyle...	148	12,70	15	00
Formiate d'éthyle...	32	3,45	4	04
Acétate d'éthyle...	77	3,80	4	29
Propionate d'éthyle.	99	8,30	9	48
Butyrate d'éthyle...	121	15,40	18	09
Aldéhyde éthylique.	21	0,80	0	56
Aldéhyde propylique	50	2,70	3	25
Aldéhyde butyrique	74	6,40	7	30
Éther ordinaire.....	34,6	3,30	3	50
Acétone.....	56	7,70	9	06

D'autre part, dans la figure 8, nous avons classé les logarithmes des distances de rétention en fonction des points d'ébullition des corps témoins correspondants. La figure 9 est l'application de la loi de Herington aux produits témoins étudiés (logarithme de la distance de rétention en fonction du nombre de carbones du corps correspondant).

Dans la limite de la confrontation des pics composant les aromagrammes des poires Williams et Packham's Triumph, avec les chromatogrammes des témoins étudiés, on peut suggérer que :

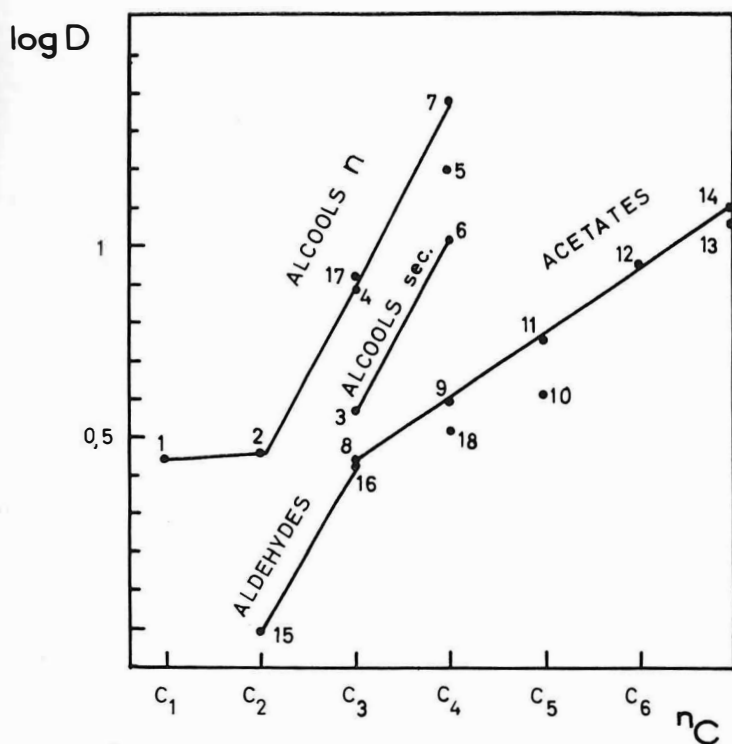
Pic I (Williams et Packham's Triumph) = acétate d'isopropyle

Pic II (Williams et Packham's Triumph) = butyraldéhyde



← FIG. 8. — Corrélation entre les points d'ébullition et les distances de rétention. 1 Méthanol, 2 Ethanol, 3 Isopropanol, 4 n-propanol, 5 Butanol secondaire, 6 Isobutanol, 7 n-butanol, 8 Acétate de méthyle, 9 Acét. d'éthyle, 10 Acét. d'isopropyle, 11 Acét. de propyle, 12 Acét. de butyle, 13 Acét. d'isoamyle, 14 Acét. d'amyle, 15 Acétaldéhyde, 16 Propionaldéhyde, 17 Acétone, 18 Ether ordinaire, I, II, III, IV : log. des distances de rétention des 4 pics de Williams.

FIG. 9. — Corrélation entre les distances de rétention et le nombre d'atomes de carbone des molécules des produits chromatographiés. (Loi de Herington). La numérotation est la même que dans la figure 8.



les esters volatils des Poires Bartlett. Il faut toutefois préciser que la technique employée par ces auteurs diffère beaucoup de la nôtre. JENNINGS et ses collaborateurs préparent une « essence » de poire, par un traitement à chaud et en se servant d'un solvant organique, tandis que nous prélevons directement l'atmosphère régnant autour des poires, sans que celles-ci subissent aucun traitement. Parmi les substances trouvées par JENNINGS et ses collaborateurs, on peut noter les esters formés par les alcools éthylique, n-propylique, n-hexylique, n-amylque, avec les acides acétique, propionique, butyrique, caproïque, caprylique et un acide en C_{10} qu'ils ont identifié avec l'acide 2,4-décadiénoïque. Étant donné que la préparation de JENNINGS et ses collaborateurs consiste en une collecte globale de toutes les substances volatiles émises et non émises par les poires, il est naturel que les produits décelés dans notre étude fragmentaire se retrouvent dans les listes mentionnées ci-dessus.

Un corps dont nous n'avons pas parlé jusqu'à présent doit cependant être mentionné. Il s'agit de l'alcool éthylique. Il pourrait sembler surprenant de ne pas le détecter. Il apparaît en effet sur certains chromatogrammes, sous forme d'un épaulement dans la partie terminale du pic de l'éthylène. Sa distance de rétention est en effet de 2,9 cm. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'en faire une étude précise. Nous y reviendrons lorsque nous étudierons les produits fixés par un piège refroidi.

Pic IV (Williams et Packham's Triumph) = acétate d'amyle

Pic III (Williams) = butanol secondaire

Pic III (Packham's Triumph) = ?

Nous avons, d'autre part, consulté les articles publiés par JENNINGS et ses collaborateurs (7, 8, 9, 10) sur

CONCLUSIONS.

Les résultats ci-dessus sont les premiers d'une étude plus étendue que nous entreprenons sur plusieurs variétés de poires. On peut d'ores et déjà tirer ces quelques conclusions :

1. Du point de vue qualitatif, la composition chimique de la fraction légère de l'émission volatile semble être la même chez les différentes variétés de poires étudiées.

2. Les proportions relatives des constituants volatils diffèrent d'une variété à une autre.

3. Au cours de l'évolution du fruit, la quantité globale des produits volatils varie, mais

4. les différents constituants semblent garder entre eux les mêmes proportions relatives.

Les deux premières conclusions sont en accord avec les données obtenues par STRACKENBROCK avec les pommes (11). Le quatrième point, conjointement avec le deuxième, suggèrent la possibilité de donner à chaque variété de poire une « carte d'identité » constituée par son aromagramme.

Enfin les résultats des essais d'identification obtenus en chromatographiant des produits témoins appartenant à diverses séries chimiques ont convergé vers l'acétate d'isopropyle, l'aldéhyde butyrique, l'acétate d'amyle et le butanol secondaire. Ces résultats doivent encore être confirmés.

BIBLIOGRAPHIE

1. PHAN-CHON-TON. — *Rev. Gén. Bot.*, 70, 879-890, 1963.
2. WEURMAN (C.). — *J. Food Sci.*, 26, 670-2, 1961.
3. MCCARTHY (A. I.), PALMER (J. K.), SHAW (C. P.), ANDERSON (E. E.). — *J. Food Sci.*, 28, 379-384, 1963.
4. KEPNER (R. E.), MAARSE (H.), STRATING (J.). — *Anal. Chem.*, 36, 77-82, 1964.
5. BUTTERY (R. G.), TERANISHI (R.). — *Anal. Chem.*, 33, 1439-1441, 1961.
6. HANSEN (E.). — *Bot. Gaz.*, 103, 543-558, 1941-1942.
7. JENNINGS (W. G.). — *J. Food Sci.*, 26, 564-568, 1961.
8. JENNINGS (W. G.), CREVELING (R. K.). — *J. Food Sci.*, 28, 91-94, 1963.
9. JENNINGS (W. G.), SEVENANTS (M. R.). — *J. Food Sci.*, 29, 158-163, 1964.
10. JENNINGS (W. G.), CREVELING (R. K.), HEINZ (D. E.). — *J. Food Sci.*, 29, 730-734, 1964.
11. STRACKENBROCK (K. H.). — *Untersuchungen über Apfelaromen*, Inst. für Obstbau der Rheinischer Fried. Wilhelm. Univ. Bonn, 1961 (63 pages).

COLLOQUE INTERNATIONAL SUR L'ÉVOLUTION ET LA MODERNISATION DE LA DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE

En octobre 1964, le Centre de Documentation de l'*Institut Français de Recherches Fruitières Outre-Mer*, a organisé un colloque international dans la salle des conférences du C. N. R. S., sur l'*Évolution et la modernisation de la documentation scientifique*.

Le volume des actes du Colloque vient de paraître. Il comprend, en particulier, les rapports et communications soumis au colloque, et le compte-rendu *in-extenso* des débats des trois séances : la première, présidée par M. DROUINEAU, inspecteur général de l'I. N. R. A., était consacrée au journal de résumés, la seconde, présidée par M. POINDRON, chef du service technique à la Direction des bibliothèques, aux index, la troisième, présidée par M. BASTARDIE, chef du service photographique du C. N. R. S., aux problèmes de microcopie et de reprographie.

198 pages -:- 3 dépliant hors texte

Prix 50 F

I. F. A. C., 6, rue du Général-Clergerie, Paris, 16^e