

Analyse des produits volatils émis par quelques variétés de pommes

par

Nicole PAILLARD

Laboratoire de physiologie végétale appliquée de la Faculté des Sciences de Paris.

ANALYSE DES PRODUITS VOLATILS ÉMIS
PAR QUELQUES VARIÉTÉS DE POMMES

par Nicole PAILLARD (Fac. Sci. Paris).

Fruits, vol. 22, n° 2, mars 1967, p. 141 à 151.

RÉSUMÉ. — L'analyse de l'émission organique volatile a été faite par chromatographie en phase gazeuse et spectrophotométrie infrarouge pour huit variétés de pommes : 'Golden delicious', 'Stayman', 'Winesap', 'Starking', 'Richared', 'Reinette du Mans', 'Belle de Boskoop', 'Canada blanc', 'Canada gris'. La comparaison des aromagrammes a montré : la présence constante d'un certain nombre de corps (l'éthanol, le butanol, les acétates d'éthyle, de butyle, d'isoamyle, le butyrate d'éthyle), la particularité de chaque aromagramme due aux proportions des constituants, une évolution semblable de l'arôme des différentes variétés au cours de la maturation.

Après l'analyse de l'émission organique volatile des pommes « Calville Blanc » par chromatographie en phase gazeuse et spectrophotométrie infrarouge, une étude semblable a été entreprise pour quelques autres variétés.

Les variétés choisies étaient les suivantes : 'Golden delicious', 'Stayman Winesap', 'Belle de Boskoop', 'Richared', 'Starking', 'Reinette du Mans', 'Canada blanc', 'Canada gris'.

Comme précédemment l'arôme des pommes a été recueilli par adsorption sur du charbon actif, puis analysé par chromatographie en phase gazeuse, et les constituants séparés ont été identifiés par spectrophotométrie infrarouge. Nous avons ensuite essayé de comparer les « aromagrammes » des différentes variétés.

I. TECHNIQUES

Capture des produits volatils émis.

Nous avons utilisé la technique de TURK et MESSER (1953). Les pommes sont enfermées dans une enceinte étanche parcourue par un courant d'air qui renouvelle l'atmosphère et entraîne le gaz carbonique et les produits volatils émis. Ces derniers sont adsorbés sur une

colonne de charbon actif placé à la sortie, tandis qu'une autre colonne placée à l'entrée du circuit purifie l'air aspiré. Une petite pompe entretient ce balayage. Le montage était installé dans une chambre à température constante réglée à 15°C. L'expérience a duré un mois et, chaque semaine, la colonne de charbon a été changée. Le charbon récupéré est lyophilisé, puis les produits

volatils sont recueillis après désorption à basse température.

La chromatographie en phase gazeuse des mélanges odorants est faite avec un chromatographe PERKIN-ELMER muni d'un détecteur à ionisation de flamme sur deux phases stationnaires différentes :

— poly (éthylène-glycol) appelé encore Carbowax 1500.

— poly (propylène-glycol).

Dans les deux cas, la colonne a une longueur de 4 m et la température est programmée.

Les pics de chaque chromatogramme sont déterminés par le calcul des indices de rétention.

Pour la collection des fractions effluentes, le chroma-

tographe est équipé à la sortie de la colonne d'un diviseur de débit qui partage le gaz vecteur en deux fractions : l'un d'un dixième environ est dirigée vers le détecteur, l'autre vers le collecteur. Pour recueillir le le constituant correspondant à chaque pic, on fait barboter le gaz vecteur dans un petit tube contenant du tétrachlorure de carbone refroidi dans un bain à — 20° C.

Le spectre infrarouge est obtenu dans le tétrachlorure comme solvant avec le spectrophotomètre Infra-cord 337 PERKIN-ELMER. Sur ces spectres, on essaye de repérer les bandes des principales fonctions, puis on fait des comparaisons avec les spectres de substances-témoins.

II. APPLICATION DE CES TECHNIQUES A L'ANALYSE DES PRODUITS VOLATILS ÉMIS PAR LES DIFFÉRENTES VARIÉTÉS

L'expérience a été réalisée simultanément sur les différentes variétés de pommes. Malheureusement ces variétés n'avaient pas la même provenance. Les enceintes toutes semblables contenaient des nombres de pommes variables par suite des différences de taille.

On avait ainsi :

78	—	'Stayman Winesap'
78	—	'Belle de Boskoop'
73	—	'Golden delicious'
100	—	'Richared'
90	—	'Starking'
117	—	'Reinette du Mans'
93	—	'Canada blanc'
120	—	'Canada gris'

Toutes ces pommes étaient vertes au début de l'expérience ; elles ont mûri plus ou moins vite suivant les variétés.

Les pommes 'Starking' et 'Richared' ont changé de couleur, du vert au jaune au cours de la deuxième semaine. Pour les variétés 'Golden delicious', 'Reinette du Mans', 'Canada gris', le virage a été plus précoce et a eu lieu pendant la première semaine de conservation à 15° C. Au cours de la quatrième semaine certaines variétés ont montré l'apparition de quelques traces de pourriture due à des moisissures.

Les lots de chabon des quatre semaines ont été traités séparément, sauf pour les variétés 'Stayman Winesap' et 'Belle de Boskoop' pour lesquelles les quantités de produits volatils recueillis étaient assez faibles. Les lots de charbon correspondant aux trois premières semaines ont été, dans ce cas, traités ensemble, et le quatrième lot a été négligé à cause de l'apparition de pourriture sur les fruits.

Chaque mélange odorant recueilli est analysé par chromatographie en phase gazeuse sur les deux phases stationnaires ; les pics sont identifiés d'après leur indice de rétention comparé aux indices de témoins. Les constituants principaux sont collectés et les spectres infrarouges obtenus. Les déterminations faites grâce à ces spectres coïncident avec celles résultant de l'étude des indices, et elles apportent une quasi-certitude quant à la nature des principaux constituants. La séparation est meilleure avec la colonne de Carbowax 1500 et le nombre des pics plus important, mais la majeure partie des constituants se retrouve dans les deux cas. Les résultats obtenus avec la colonne de poly (propylène-glycol) apportent une confirmation supplémentaire.

Les chromatogrammes obtenus sur Carbowax ont été groupés dans les figures 1 à 8. Ils représentent « l'aromagramme » de la variété et permettent de suivre l'évolution de l'émission volatile au cours de la maturation.

III. COMPARAISON DE CES RÉSULTATS ET DISCUSSION

1) Parallélisme de l'évolution des produits volatils dans les différentes variétés.

L'évolution de l'émission volatile au cours de la maturation est semblable dans les différentes variétés. Sur les chromatogrammes, elle se traduit par une diminution des esters les plus lourds (à 7,8 et 9 atomes de carbone) et par une augmentation des esters légers, accompagnée d'une augmentation générale et très importante de l'éthanol.

Nous avons calculé par triangulation les pourcentages de chaque constituant dans les mélanges et nous avons tracé les courbes correspondantes; elles sont groupées dans la figure 9. Les courbes représentant l'évolution des esters lourds: acétates d'hexyle, de butyle, d'isoamyle, butyrate d'isoamyle, accusent une baisse continue et générale, alors que celles de l'acétate d'éthyle sont ascendantes de même que celles de l'éthanol. Les constituants intermédiaires comme l'acétate de propyle et le butyrate d'éthyle présentent une évolution variable suivant les variétés. Le butyrate d'éthyle semble varier en sens inverse de l'éthanol et diminuer lorsque l'augmentation d'éthanol est très accentuée.

2) Comparaison de « l'aromagramme » des variétés.

La comparaison des séries de chromatogrammes correspondant aux différentes variétés montre qu'il existe pour chacune d'elles un « aromagramme » caractéristique quel que soit le stade de maturité. Mais pour faire une comparaison rigoureuse de ces variétés, il est nécessaire de considérer les chromatogrammes obtenus à partir de fruits parvenus à la même étape de la maturation. Nous avons choisi le moment du changement de couleur vert-jaune, facilement repérable, et qui est aussi celui où l'émission volatile est la plus intense.

Nous avons groupé dans la figure 10, un chromatogramme par variété, celui qui correspond à cette période. Sur cette figure, nous avons ajouté, pour étendre la comparaison, les chromatogrammes obtenus sur l'arôme des pommes 'Belle de Boskoop' et 'Stayman Winesap'. Ces chromatogrammes correspondent à trois semaines de conservation pendant lesquelles le changement de couleur s'est produit. Nous avons

ajouté aussi un chromatogramme d'arôme de pommes 'Calville blanc', variété que nous avons étudiée précédemment (PAILLARD, 1965). Dans ce cas aussi, les fruits étaient au même stade de maturation.

L'examen de cette figure montre que tous les chromatogrammes sont différents. Quelques-uns ont une certaine ressemblance comme ceux de 'Golden' et de 'Calville', de 'Richared' et 'Reinette du Mans'. Nous voyons aussi qu'il n'y a pas de constituant caractéristique d'une seule variété; ce sont les proportions des différents corps qui donnent à chaque aromagramme ses caractères particuliers. Le chromatogramme des pommes 'Canada gris' se distingue par le petit nombre de constituants et leur faible quantité.

3) Constituants caractéristiques de l'arôme de pomme.

On a groupé dans le tableau 9 les différents constituants chimiques, en indiquant leur pourcentage pour chacune des variétés. La plupart des constituants sont presque toujours représentés, mais en proportions variables. Cependant, certains d'entre eux sont présents partout en quantité souvent importante; ce sont: l'éthanol, le butanol, les acétates d'éthyle, de butyle, d'isoamyle, le butyrate d'éthyle. On remarque l'importance des esters des acides acétique et butyrique.

4) Variations dans les proportions des constituants suivant les variétés.

Les alcools sont représentés d'une façon assez homogène dans l'arôme des différentes pommes, avec seulement une forte proportion d'éthanol pour les 'Belles de Boskoop' et de butanol pour les 'Canada gris'. Pour les esters, certaines variétés ('Calville blanc', 'Golden delicious') montrent une prédominance des acétates, d'autres ('Canada blanc', 'Belle de Boskoop') une prédominance des butyrates et d'autres enfin, un équilibre entre les acétates et les butyrates. Certaines variétés ('Reinette du Mans', 'Richared', 'Starking'), sont caractérisées par l'importance des esters de l'acide propionique; ces mêmes variétés produisent des esters de l'acide isobutyrique.

FIG. 1 à 8. — Aromagrammes des différentes variétés de pommes.

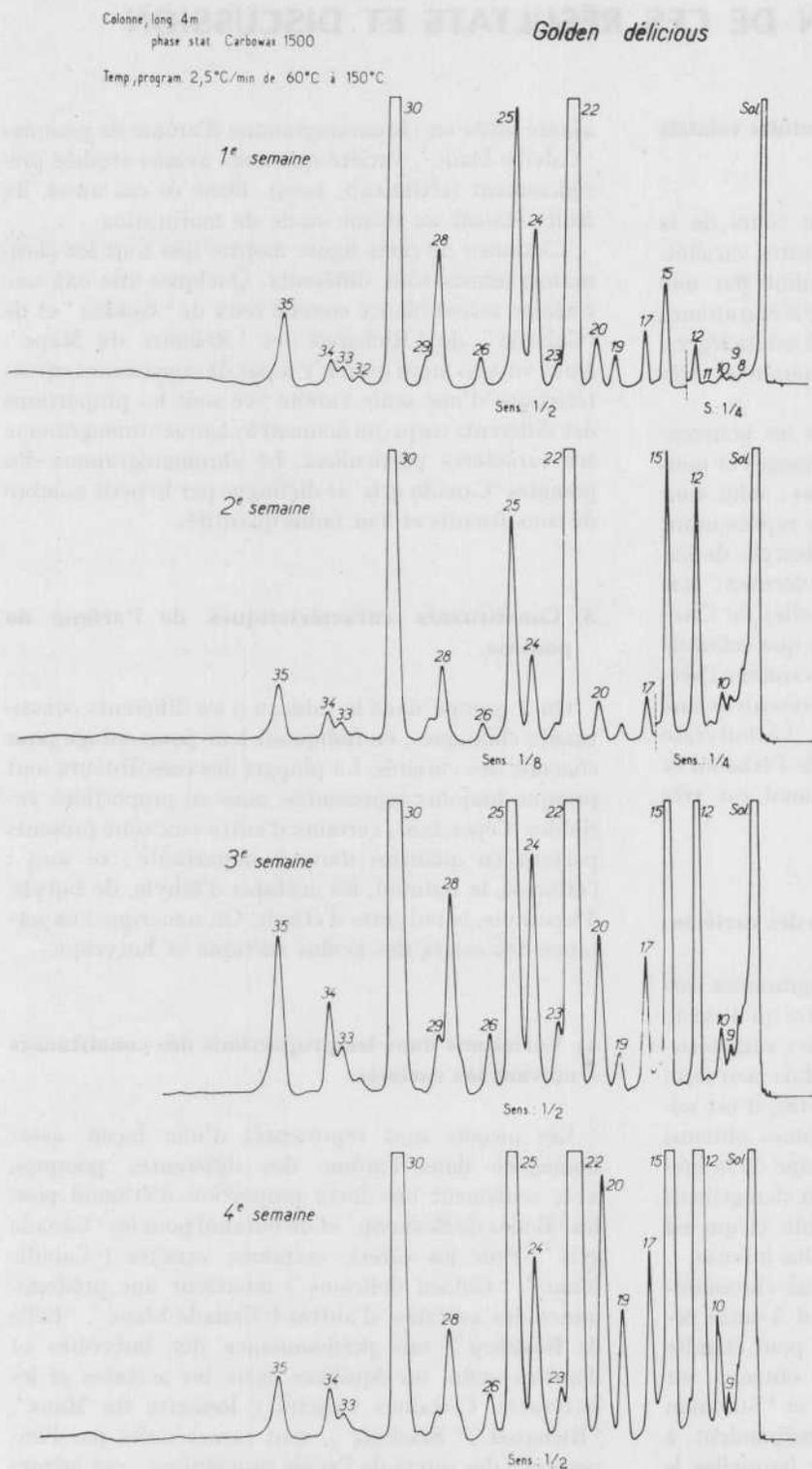


FIG. 1.

TABLEAU I

Golden Delicious

n° pic	Constituants
12	<u>Acétate d'Ethyle</u>
15	<u>Ethanol</u> + <u>Benzène</u>
17	<u>Acétate de Propyle</u>
19	<u>Acétate d'Isobutyle</u>
20	<u>Butyrate d'Ethyle</u>
22	<u>Acétate de Butyle</u>
23	Isobutanol
	+ Aldéhyde Hexylique
24	<u>Acétate d'Isoamyle</u>
25	<u>Butanol</u>
26	<u>Acétate d'Amyle</u>
28	<u>Butyrate de Butyle</u>
29	Caproate d'Ethyle
30	<u>Acétate d'Hexyle</u>
32	Butyrate d'Isoamyle
34	<u>Hexanol</u>
35	Butyrate d'Amyle
36	Acide acétique

(les constituants soulignés ont été déterminés par leur spectre infra-rouge)

TABLEAU II

Richardred

n° pic	Constituants
10	<u>Acétate d'Ethyle</u>
12	<u>Ethanol</u>
13	<u>Propionate d'Ethyle</u>
14	<u>Acétate de Propyle</u>
16	<u>Acétate d'Isobutyle</u>
17	<u>Butyrate d'Ethyle</u>
18	Isobutyrate de
19	Acétate de Butyle
20	Isobutanol
	+ Aldéhyde Hexylique
21	<u>Acétate d'Isoamyle</u>
22	<u>Butanol</u>
	+ <u>Propionate de Butyle</u>
23	<u>Acétate d'Amyle</u>
24	Alcool Isoamylique
27	<u>Butyrate de Butyle</u>
28	<u>Acétate d'Hexyle</u>
29	Butyrate d'Isoamyle
30	Hexanol

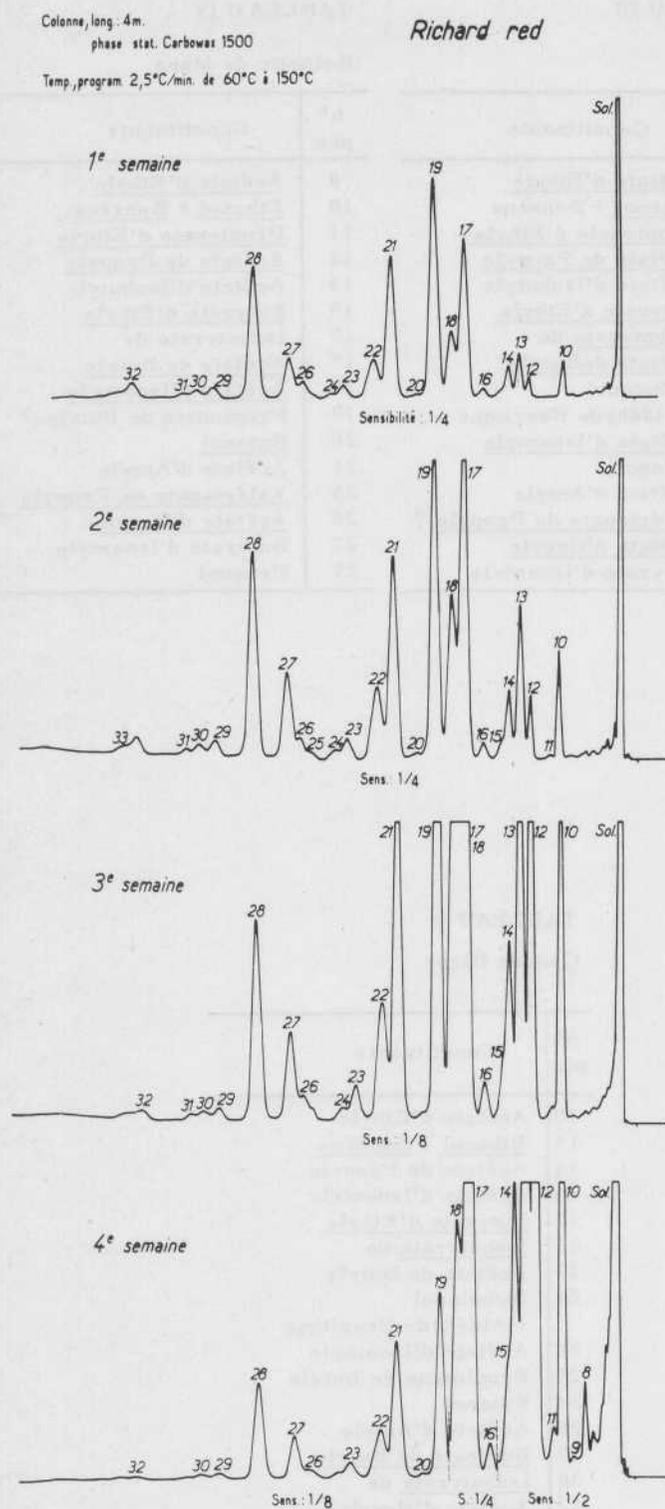


FIG. 2.

L'arôme de 'Starking' est particulièrement riche en ester de l'éthanol.

5) Comparaison avec les résultats obtenus par d'autres auteurs.

Des aromagrammes ont déjà été publiés par d'autres auteurs. La comparaison des résultats est assez difficile car les variétés étudiées ne sont pas les mêmes et les techniques de capture des produits volatils sont souvent différentes. De plus, l'identification des pics des chromatogrammes a presque toujours été faite d'après le volume de rétention. Au calcul de cette constante, nous avons ajouté l'étude du spectre infra-rouge des constituants.

STRACKENBROCK (1961) a étudié l'émission volatile de plusieurs variétés après capture des produits sur du charbon actif (méthode que nous avons reprise). Nous ne pouvons comparer que les résultats obtenus avec les variétés 'Golden delicious' et 'Belle de Boskoop'. Pour la première, nous retrouvons exactement les principaux constituants : butanol, acétate de butyle, d'hexyle, acétate d'éthyle, d'amyle. Les chromatogrammes eux-mêmes obtenus avec la même phase stationnaire (Carbowax 1500) présentent une image assez semblable. Pour la variété 'Belle de Boskoop', on retrouve dans les deux cas une proportion élevée de composés de faible poids moléculaire.

Ces deux variétés ont été étudiées aussi par GREVERS et DOESBURG (1962 et 1965) avec la même méthode de capture, et les résultats sont comparables, mais les chromatogrammes faits dans d'autres conditions montrent moins de pics.

La spectrophotométrie I. R. a été employée pour la détermination des constituants séparés par chromatographie en phase gazeuse par MAC GREGOR, SUGISAWA et MATTHEWS (1964) mais leur étude portait sur les constituants du jus de pomme 'Mc INTOSH', et nous ne pouvons pas faire de comparaison. Il en est de même en ce qui concerne les travaux récents de BROWN, BUCHANAN et HICKS (1966) qui ont présenté les aromagrammes de plusieurs variétés de pommes différentes de celles que nous avons étudiées.

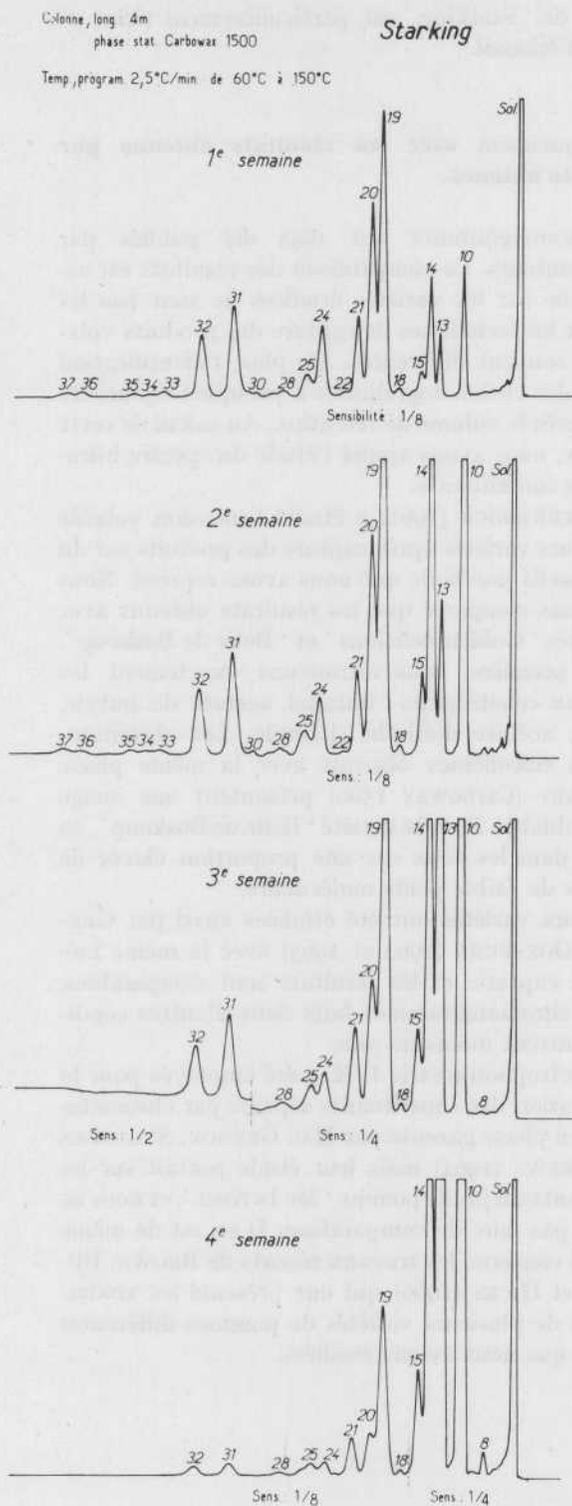


FIG. 3.

TABLEAU III

Starking

n° pic	Constituants
10	<u>Acétate d'Ethyle</u>
13	<u>Ethanol + Benzène</u>
14	<u>Propionate d'Ethyle</u>
15	<u>Acétate de Propyle</u>
18	Acétate d'Isobutyle
19	<u>Butyrate d'Ethyle</u>
20	<u>Isobutyrate de</u>
21	<u>Acétate deButyle</u>
22	Isobutanol + Aldéhyde Hexylique
24	<u>Acétate d'Isoamyle</u>
25	Butanol
28	Acétate d'Amyle
31	<u>Valérianate de Propyle ?</u>
32	<u>Acétate d'Hexyle</u>
33	Butyrate d'Isoamyle

TABLEAU IV

Reinette du Mans

n° pic	Constituants
8	<u>Acétate d'Ethyle</u>
10	<u>Ethanol + Benzène</u>
11	<u>Propionate d'Ethyle</u>
12	<u>Acétate de Propyle</u>
14	Acétate d'Isobutyle
15	<u>Butyrate d'Ethyle</u>
16	Isobutyrate de
17	<u>Acétate de Butyle</u>
18	<u>Acétate d'Isoamyle</u>
19	Propionate de Butyle
20	<u>Butanol</u>
21	Acétate d'Amyle
25	<u>Valérianate de Propyle</u>
26	<u>Acétate d'Hexyle</u>
27	Butyrate d'Isoamyle
29	Hexanol

TABLEAU V

Canada Blanc

n° pic	Constituants
10	Acétate d'Ethyle
13	<u>Ethanol + Benzène</u>
14	Acétate de Propyle
16	Acétate d'Isobutyle
17	<u>Butyrate d'Ethyle</u>
18	<u>Isobutyrate de</u>
19	Acétate de Butyle
20	Isobutanol + Aldéhyde Hexylique
22	Acétate d'Isoamyle
23	Propionate de Butyle
24	Butanol
25	Acétate d'Amyle
29	<u>Butyrate de Butyle</u>
30	<u>Isobutyrate de</u>
32	Acétate d'Hexyle
33	Butyrate d'Isoamyle
35	<u>Hexanol</u>
37	Butyrate d'Amyle

Colonne, long. 4m
phase stat. Carbowax 1500

Temp. program 2,5°C/min de 60°C à 150°C

Reinette du Mans

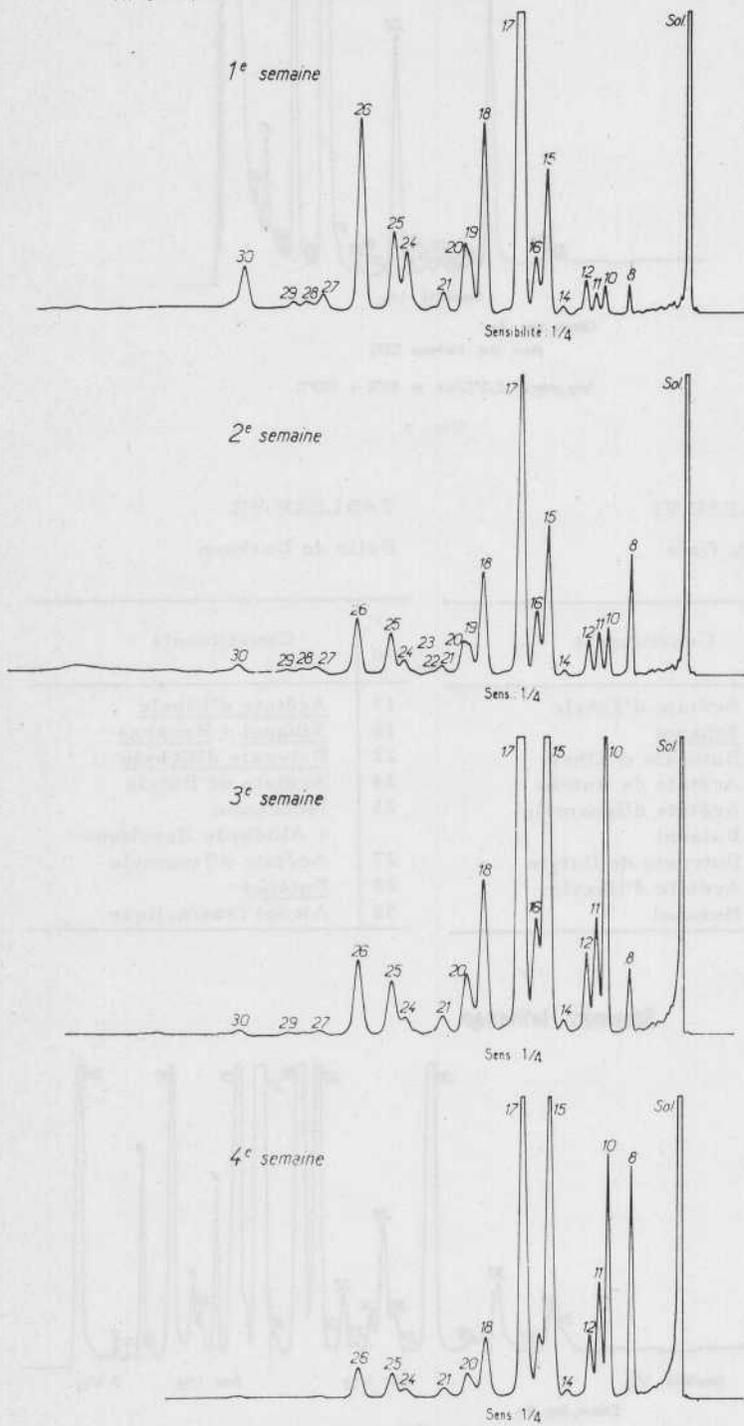


FIG. 4.

Colonne, long. 4m
phase stat. Carbowax 1500

Temp. program 2,5°C/min de 60°C à 150°C

Canada blanc

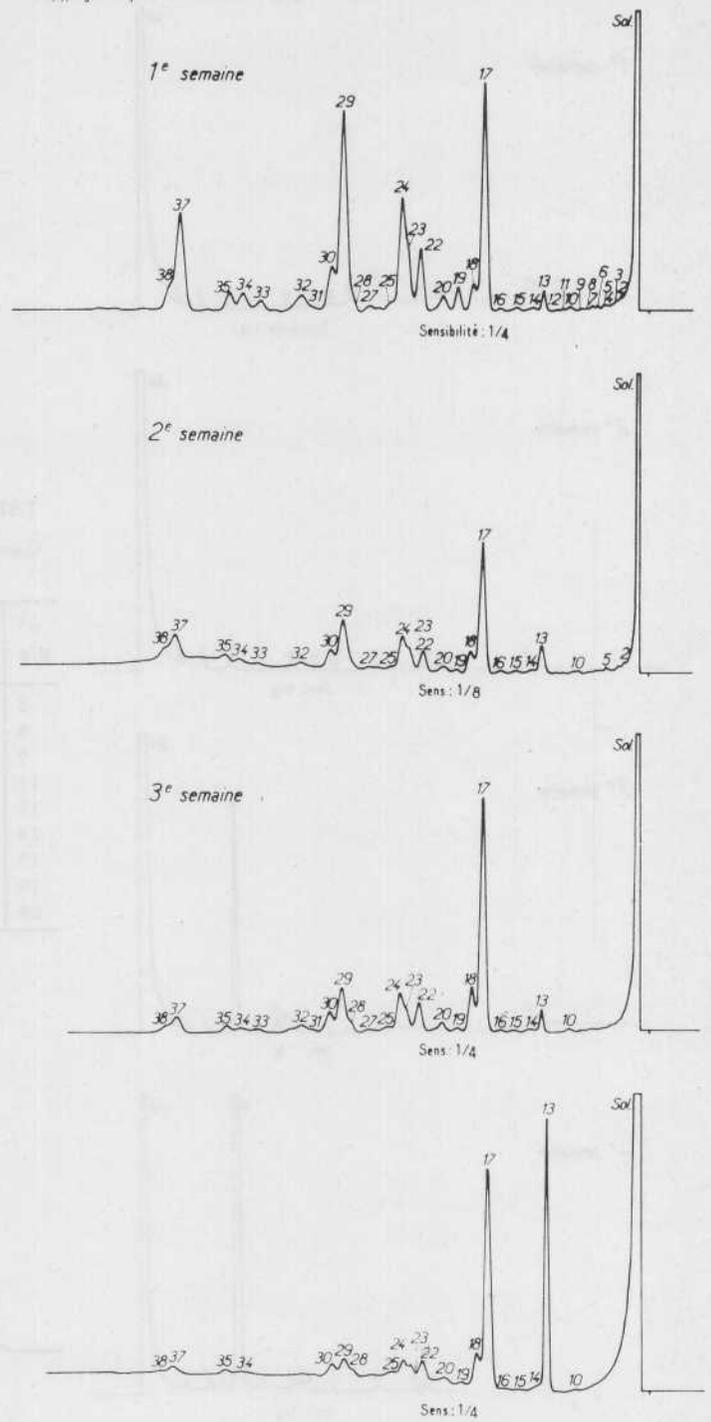
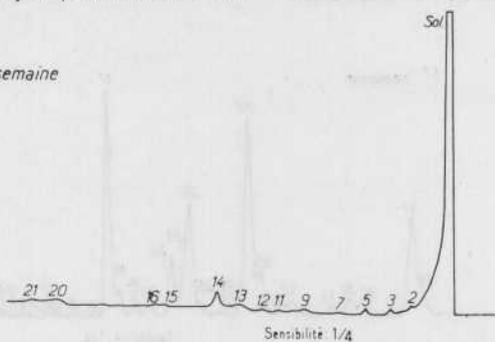


FIG. 5.

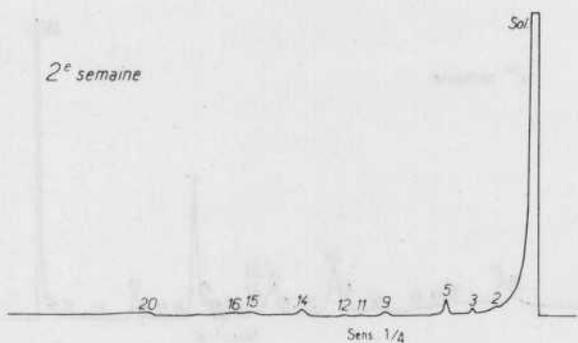
Colonne, long. 4m
phase stat. Carbowax 1500
Temp, program 2,5°C/min de 60°C à 150°C

Canada gris

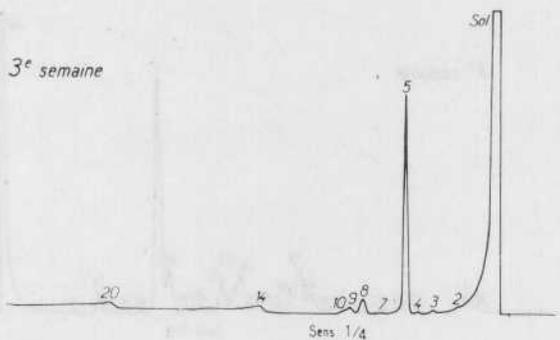
1^e semaine



2^e semaine



3^e semaine



4^e semaine

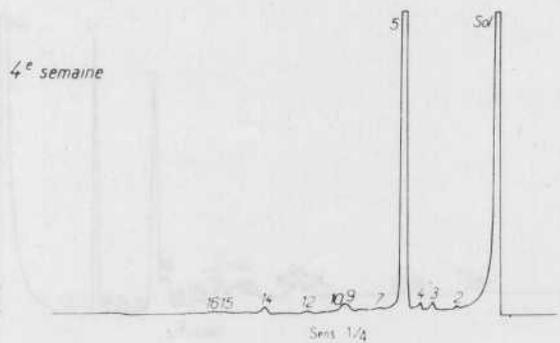
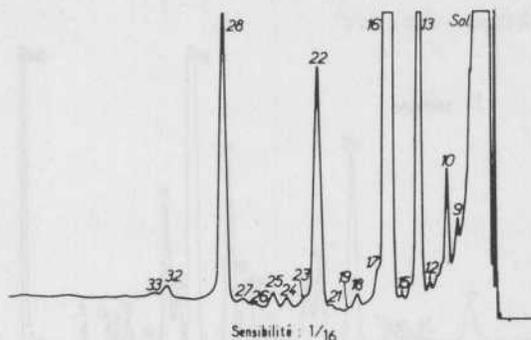


FIG. 6.

Belle de Boskoop



Colonne, long. 4m
phase stat. Carbowax 1500
Temp, program 2,5°C/min. de 60°C à 150°C

FIG. 7.

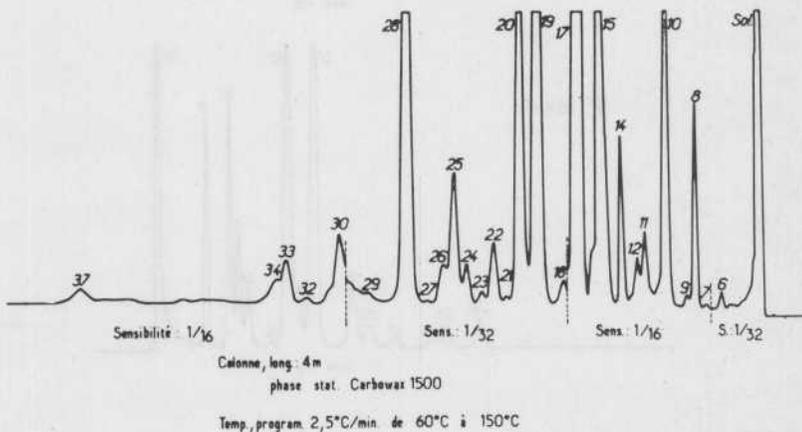
TABLEAU VI
Canada Gris

n° pic	Constituants
3	Acétate d'Ethyle
5	<u>Ethanol</u>
9	Butyrate d'Ethyle
11	Acétate de Butyle
13	Acétate d'Isoamyle
14	Butanol
15	Butyrate de Butyle
19	Acétate d'Hexyle
20	Hexanol

TABLEAU VII
Belle de Boskoop

n° pic	Constituants
13	<u>Acétate d'Ethyle</u>
16	<u>Ethanol</u> + <u>Benzène</u>
22	<u>Butyrate d'Ethyle</u>
24	Acétate de Butyle
25	Isobutanol + Aldéhyde Hexylique
27	Acétate d'Isoamyle
28	<u>Butanol</u>
32	Alcool Isoamylique

Stayman Winesap



Colonne, long. 4m
phase stat. Carbowax 1500
Temp, program 2,5°C/min. de 60°C à 150°C

FIG. 8.

FIG. 10. — Comparaison des aromagrammes.

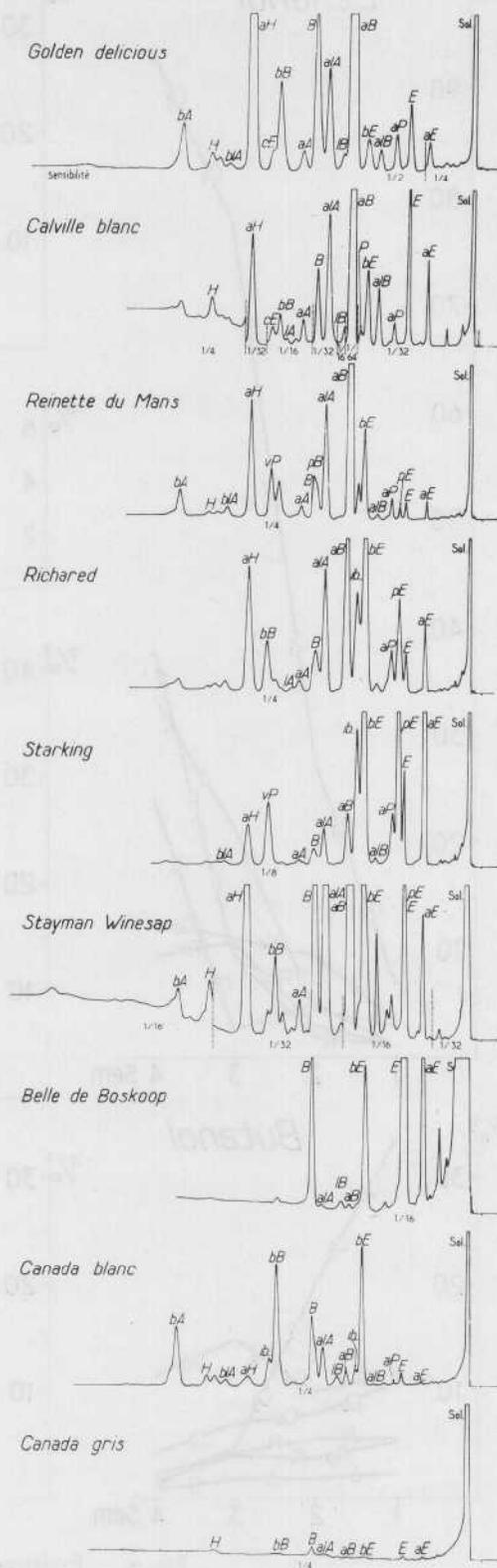
L'alcool ou le radical alcoolique de l'ester est désigné par la lettre initiale en majuscule, le radical acide de l'ester est désigné par la lettre initiale en minuscule.

- E pour Ethanol et éthyle
- P Propanol, propyle
- B Butanol, butyle
- H Hexanol, hexyle
- IB Isobutanol, isobutyle
- IA Alc. Isoamylique, isoamyle
- aE pour acétate d'éthyle
- aP acétate de propyle
- aB acétate de butyle
- aA acétate d'amyle
- aH acétate d'hexyle
- aIB acétate d'isobutyle
- aIA acétate d'isoamyle
- pE pour propionate d'éthyle
- pB propionate de butyle
- bE pour butyrate d'éthyle
- bB butyrate de butyle
- bA butyrate d'amyle
- bIA butyrate d'isoamyle
- vP pour valérianate de propyle
- cE pour caproate d'éthyle
- iB pour isobutyrate de ?

TABLEAU VIII

Stayman Winesap

n° pic	Constituants
8	Acétate d'Ethyle
10	Propionate d'Ethyle
14	Acétate d'Isobutyle
15	Butyrate d'Ethyle
17	Acétate de Butyle
18	Isobutanol
	+ Aldéhyde Hexylique
19	Acétate d'Isoamyle
20	Butanol
22	Acétate d'Amyle
24	Alcool Isoamylique
25	Butyrate de Butyle
26	Caproate d'Ethyle
28	Acétate d'Hexyle
29	Hexanol
30	+ Butyrate d'Isoamyle



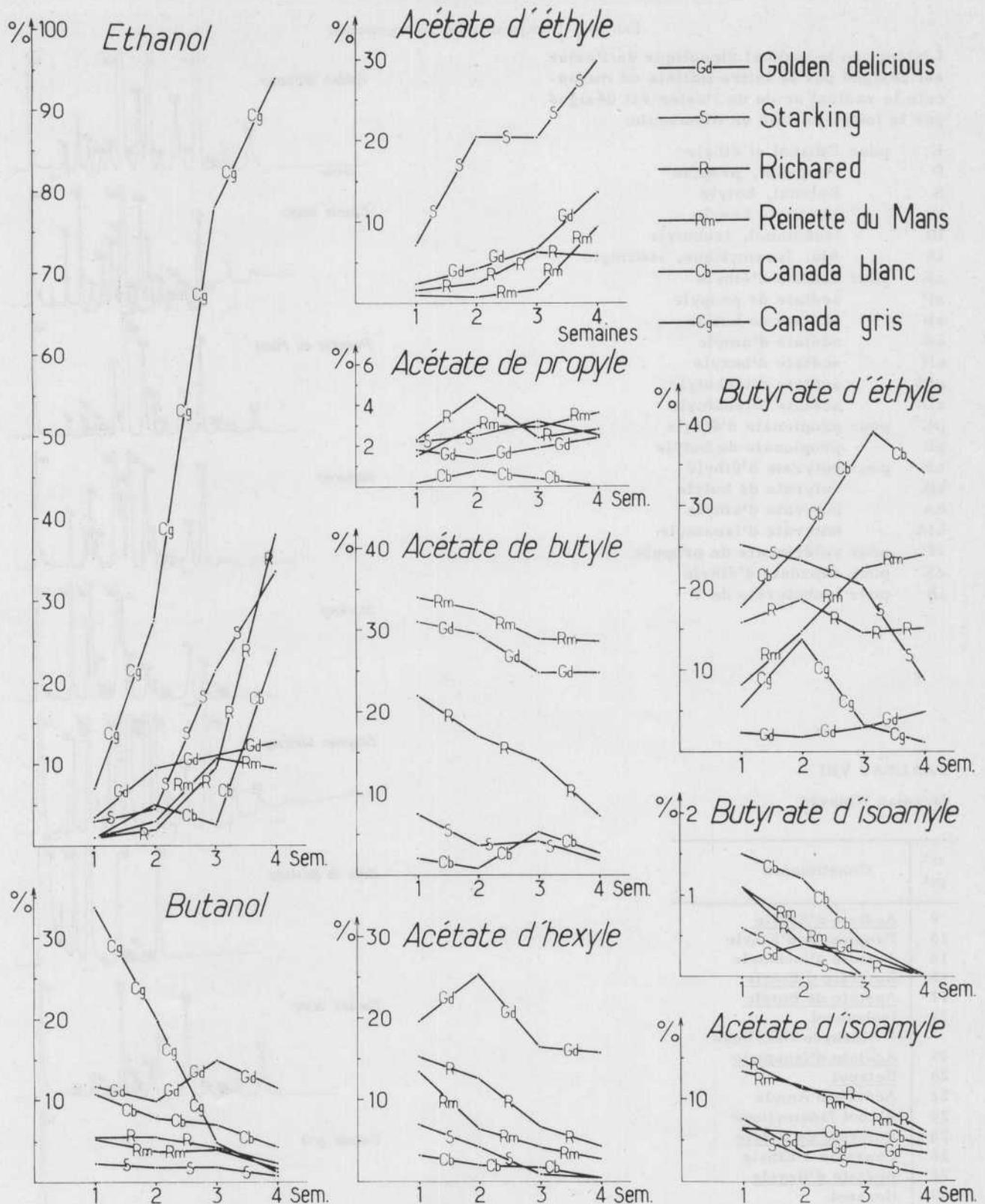


FIG. 9. — Évolution des constituants volatils suivant la maturation.

TABLEAU IX
POURCENTAGES DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DANS LES DIFFERENTES VARIETES

Constituants	Calville	Golden delicious	Reinette du Mans	Richared	Starking	Stayman Winesap	Belle de Boskoop	Canada blanc	Canada gris
Alcools, Ethanol	4,5	3,6	1	1,9	4,3	<4,6	<u>48,7</u>	1	<u>6,8</u>
Propanol	<1 ?								
Butanol	4,8	<u>11,8</u>	<u>5,5</u>	<u>5,6</u>	1,8	15	15	<u>11</u>	<u>34</u>
Hexanol	<1	<u>1,1</u>	<1	<1	<1	<1,3		<u>2,6</u>	<u>2</u>
Alc. Isoamylique				<1		1	1		
Acétate d'Ethyle	3,4	2,4	1	2,5	<u>20,4</u>	1,7	<u>16</u>	<1	4,3
de Propyle	1,2	1,8	1,5	2,8	<u>2,5</u>			<1	
de Butyle	<u>52,8</u>	<u>31</u>	<u>34</u>	<u>17</u>	3,6	<u>16,2</u>	<1	2	4,1
d'Amyle	<1	<u>1,3</u>	<u>1,2</u>	<u>1,1</u>		<u>1,8</u>		1,3	
d'Hexyle	<u>7,6</u>	<u>19,5</u>	<u>13,5</u>	<u>12,5</u>	4	<u>18,4</u>		3,3	
d'Isobutyle	4	1	<1	<1	<1	<u>1,6</u>		<1	
d'Isoamyle	<u>8,1</u>	<u>7,5</u>	<u>13</u>	<u>11,4</u>	3	<u>21,2</u>	<1	<u>6,3</u>	3
Propionate d'Ethyle			1	<u>6,3</u>	<u>17,4</u>	<4,6			
de Butyle			<1	<u>5,6</u>				1	
Butyrate d'Ethyle	4,8	2,3	<u>8,2</u>	<u>18,6</u>	<u>23</u>	<u>7,9</u>	<u>14,1</u>	<u>18</u>	<u>5,5</u>
de Butyle	<1	<u>6,2</u>		<u>5,2</u>		4,3		<u>24,7</u>	4,8
d'Amyle	<1	3,9				<1		<u>13,6</u>	
d'Isoamyle		<1	1,1	1	<1	<1,3		<u>1,5</u>	
Valérianate de Propyle			<u>5,6</u>		<u>5,8</u>				
Caproate d'Ethyle	<1	1,5				1,2			
Isobutyrate de			4	<u>8,3</u>	<u>11</u>			<u>6,5</u>	

—> 5 %

=> 10 %

=> 25 %

CONCLUSIONS

Grâce à la chromatographie en phase gazeuse, les variétés de pommes étudiées ont donné des « aromagrammes » dont les principaux constituants ont été déterminés à l'aide de leur spectre infrarouge. Ces « aromagrammes » comparés à un même stade de maturité sont caractéristiques de la variété considérée par les proportions des constituants. Quelques substances toujours présentes sont : l'éthanol, le butanol, les acétates d'éthyle, de butyle et d'isoamyle, le butyrate d'éthyle. Les constituants possédant un nombre pair d'atomes de carbone sont remarquables par leur fréquence et leur importance.

BIBLIOGRAPHIE

- BROWN (D. S.), BUCHANAN (J. R.) et HICKS (J. R.). — Volatiles from Apple Fruits as Related to Variety, Maturity and Ripeness. 1966. *Proceed Amer Soc. Hort. Sci.*, **88**, 98-104.
- GREWERS (G.), DOESBURG (J. J.). — Gas chromatographic determination of some Volatiles emanated by stored apples. 1962. Federation internationale des producteurs de jus de fruits. Rapports de la commission scientifique et technique, 319-335.
- GREWERS (G.), DOESBURG (J. J.). — Volatiles of Apples During Storage and Ripening. 1965. *J. Food. Sci.*, **30**, 412-415.
- MAGGREGOR (D. R.), SUGISAWA (H.), MATTHEWS (J. S.). — Apple juice volatiles. 1964. *J. Food Sci.*, **29**, 448-455.
- PAILLARD (N.). — Analyse des produits volatils émis par les pommes. 1965. *Fruits*, **20**, 189-197.
- STRACKENBROCK (K. H.). — *Untersuchungen über Apfelaromen*, 1961. Doktorgrades dissertation Rhémischen Friedrich Wilhelms, Universität Bonn 169.
- STRACKENBROCK (K. H.). — Nachweis sortenspezifischer Apfelaromen 1961. *Der Erwerbsobstbau*, **3**, 147-148.
- TURK (A.), MESSER (P. J.). — Green lemon Mold, Gaseous Emanation Products. 1953. *J. Agric. Food. chem.*, **1**, 264-268.