

# Composition de l'arôme des poires et ses variations au cours de la maturation

par PHAN CHON TON

*Laboratoire de Biologie végétale, C. N. R. S. Bellevue.*

COMPOSITION DE L'ARÔME DES POIRES  
ET SES VARIATIONS AU COURS DE LA MATURATION

par PHAN CHON TON.

*Fruits*, vol. 23, n° 8, septembre 1968, p. 423 à 430.

**RÉSUMÉ.** — Deux variétés de poires sont étudiées dans cet article : 'Williams', précoce, ne supportant qu'une courte durée de conservation, de maturation très rapide ; 'Passe-Crassane', tardive, nécessitant un séjour à 0° d'au moins 11 semaines, de maturation lente. Les conditions expérimentales sont décrites, ainsi que deux systèmes de collecte des produits volatils.

L'analyse se fait par chromatographie en phase gazeuse ; les modalités d'application sont précisées.

Les aromagrammes types des deux variétés sont déterminés au moment optimum fixé par les critères organoleptiques. Les variations de l'émission volatile avec la durée de conservation à basse température sont décrites.

Les résultats obtenus sont discutés. On retrouve chez ces deux variétés de poire les mêmes substances émises, mais dans des proportions différentes.

Aux stades avancés de la maturité de 'Passe-Crassane', les aromagrammes se rapprochent de ceux de 'Williams'. La présence d'alcool éthylique est expliquée à température ordinaire par des réactions fermentaires.

L'évolution de l'éthanol et des produits qui lui sont liés est intéressante à suivre dans l'optique de la biosynthèse des substances volatiles.

Les variations de l'alcool méthylique pourraient être en relation avec l'évolution des pectines au cours de la maturation.

Un aperçu d'une comparaison des chromatogrammes d'arômes de poires et de pommes est donné en fin d'article ; il semble que les différences dues à l'espèce ou à la variété résultent principalement de changements dans les proportions relatives des différents constituants de l'arôme.

## INTRODUCTION

Dans un article précédent (1), nous avons relaté les tout premiers résultats d'une série d'études sur l'arôme des poires. Par la suite, nous avons pu, grâce à la mise au point d'une technique de collecte et surtout d'une méthode d'analyse et d'identification (2), aire des observations détaillées sur deux variétés, Williams et Passe-Crassane, qui offrent l'avantage d'être différentes l'une de l'autre. La poire Williams, en effet, est une variété précoce, qui se récolte dans la deuxième quinzaine d'août, ne supporte qu'une courte durée de conservation et a une maturation très rapide. La poire Passe-Crassane, au contraire, se récolte dans la deuxième quinzaine d'octobre et ne mûrit normalement qu'après un séjour à 0° C d'une durée minimale de onze semaines ; sa maturation est nettement plus lente que celle de la variété Williams. Ce bref rappel des caractères les plus typiques des deux variétés suffit pour justifier l'intérêt de l'étude comparative de la composition de leurs arômes respectifs et de l'évolution de ceux-ci au cours de la maturation.

## I. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les fruits des deux variétés proviennent du verger de l'École nationale d'Horticulture de Versailles. Ils ont été cueillis, à leurs dates normales de récolte, de nos propres mains, et immédiatement transportés au laboratoire, où ils sont conservés dans une chambre à 0° C.

Pour la maturation, une dizaine de fruits sont prélevés et portés à 15° C. Au bout de 24 h à cette température, les fruits sont soigneusement examinés et trois d'entre eux choisis parmi les plus sains et les plus comparables, sont pesés séparément, numérotés, mais sont ensuite remis dans le lot des 10 fruits prélevés. Nous avons, en effet, remarqué que les fruits placés isolément dans des bocaux balayés constamment par de l'air, n'ont pas une maturation normale, peut-être parce que les produits volatils étant entraînés, leur concentration dans l'atmosphère ambiante n'atteint jamais le niveau nécessaire pour une évolution normale du fruit. Chaque jour, les trois fruits sélectionnés sont placés dans des bocaux séparés, pour la collecte des produits volatils.

Ceux-ci sont prélevés de deux façons différentes :

a) Par confinement du fruit : un fruit est placé dans un bocal (du plus petit volume possible) ; celui-ci est balayé par un fort jet d'air purifié, puis fermé hermétiquement par un couvercle. Ce couvercle est percé de deux trous obturés chacun par un bouchon en caoutchouc souple. Par l'un de ces bouchons, après le temps de confinement prédéterminé, on pique l'aiguille d'une seringue étanche aux gaz, et par l'autre on pique une autre aiguille reliée à un tube étroit, horizontal, fermé par un index de mercure. Ce dernier dispositif permet de maintenir constante la pression à l'intérieur du bocal lors des prélèvements (fig. 1 A). Le contenu de la seringue est introduit dans le circuit d'analyse d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse.

b) Par pièges refroidis : le fruit est également placé dans un bocal muni d'un couvercle percé de deux trous, par lesquels passent l'entrée et la sortie d'un circuit de balayage. Celui-ci se fait avec de l'air purifié par un filtre rempli de tamis moléculaire fraîchement activé ; à la sortie du bocal, l'air passe par un piège, qui est un court tube en U, dont la branche servant d'entrée est plus large que la branche de sortie (afin d'éviter l'obturation par les produits condensés) ; le

piège est plongé dans un bain d'alcool et de glace carbonique (— 80° C). On fait un balayage préliminaire d'une demi-heure avant de mettre le piège dans le circuit. Les dimensions du piège et la finesse de l'analyse permettent d'opérer en des temps très courts. Généralement, la durée de la collecte est d'une heure ou d'une demi-heure. Après la collecte, le fruit est sorti du bocal et remis dans le lot des fruits prélevés en même temps que lui ; le piège est clos, laissé à se réchauffer à la température ambiante et une partie de la phase gazeuse est prélevée grâce à une seringue étanche aux gaz pour être introduite dans l'appareil d'analyse (fig. 1 B).

L'analyse se fait par chromatographie en phase gazeuse. L'arôme des poires Williams a été analysé sur une colonne d'UCON 50 HB 2000 (polar) adsorbé à 20 % sur chromosorb W (60-80), d'un diamètre de 1/8 de pouce et d'une longueur de 3 m, placée dans un four chauffé à 50° C, sous une pression d'entrée de

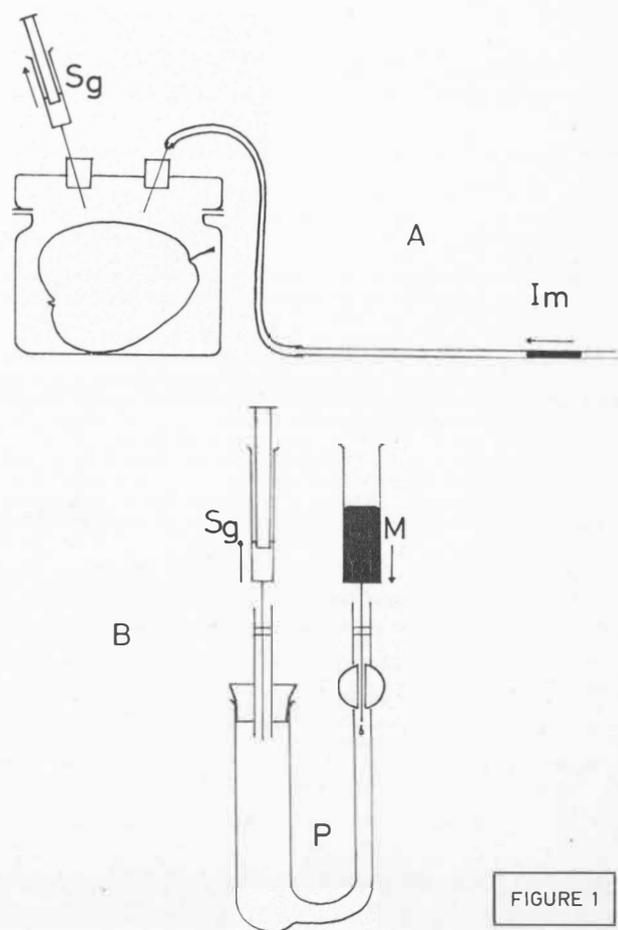


FIG. 1. — Modes de prise d'échantillons gazeux. A : par confinement. S<sub>g</sub> : seringue étanche aux gaz ; I<sub>m</sub> : index de mercure dont le déplacement maintient la pression interne inchangée. B : par piège froid. S<sub>g</sub> : seringue étanche aux gaz ; M : réserve de mercure, dont la chute dans le piège maintient la pression constante.

1,25 bar. Celui des poires Passe-Crassane est étudié sur une colonne de Carbowax 1540 adsorbé à 10 % sur Chromosorb W (60-80), d'un diamètre de 4 mm, d'une longueur de 5 m, placée dans un four chauffé au départ à 55° C, puis porté à 95° C, sous une pression d'entrée de 0,55 bar.

Le détecteur, dans les deux cas, est à ionisation de flamme. La détermination des substances détectées est régulièrement contrôlée par l'analyse simultanée d'un même échantillon sur les deux colonnes précitées et

une troisième remplie de Chromosorb W (60-80) revêtu à 20 % par du sébacate de di-éthyl-hexyle, de mêmes dimensions que la colonne d'UCON, et chauffée à 70° C.

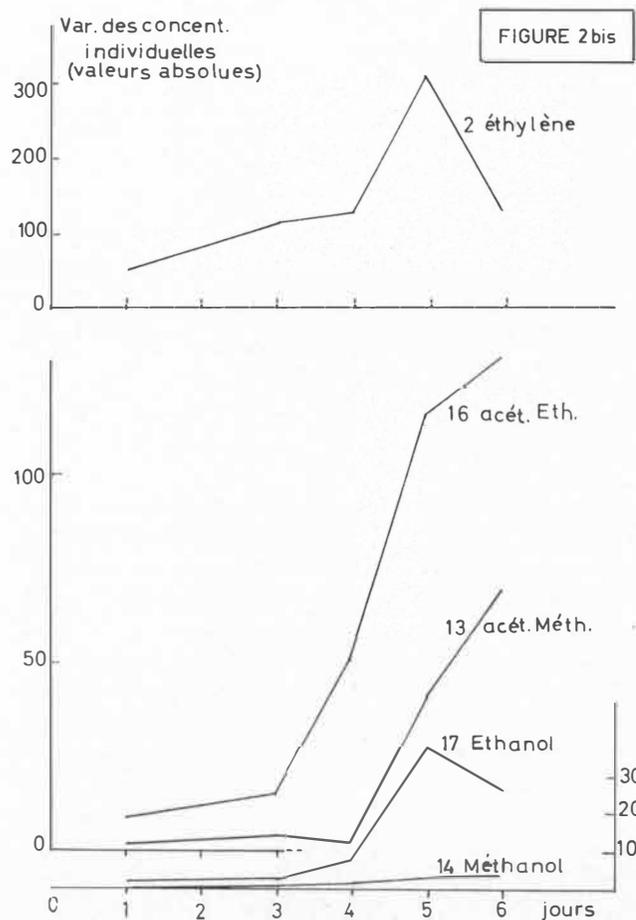
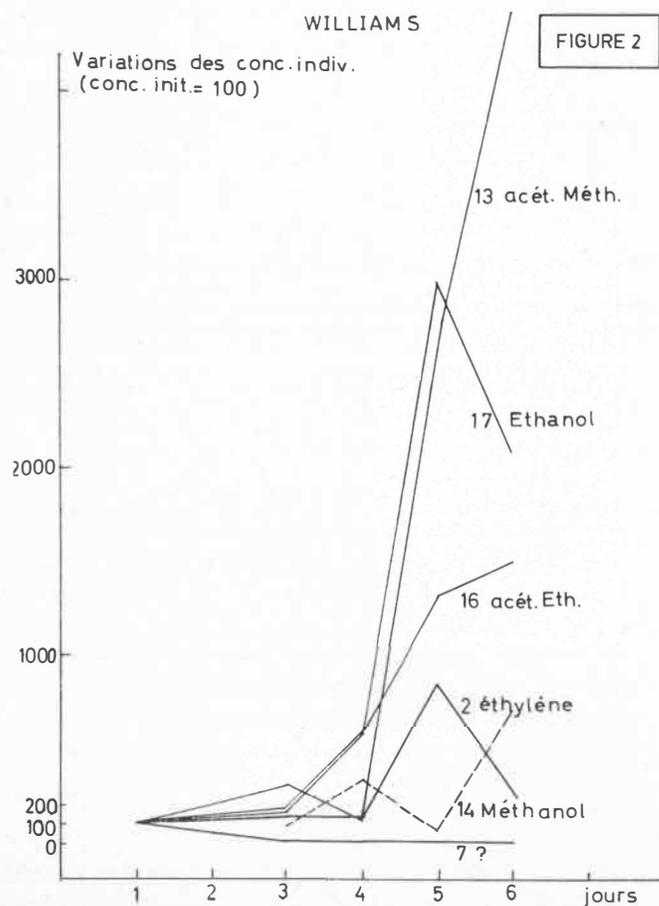
Il est regrettable que les deux variétés n'aient pas pu être étudiées sur la même phase stationnaire. Mais au moment où les poires Williams devaient être mises en essai, nous ne disposions que de l'appareil dans lequel la colonne d'UCON était en place. Les vérifications de l'identité des corps ont été faites un peu plus tard, sur des échantillons isolés.

## II. RÉSULTATS

### A. Aromagrammes types des deux variétés de Poires.

La détermination des substances caractéristiques de chaque variété est gênée par le fait que l'arôme change au cours de la maturation du fruit. Il faut donc définir le moment de l'établissement de l'aromagramme pour qu'il soit le plus caractéristique possible de la variété.

Fig. 2 et 2 bis. — Variations des concentrations individuelles des constituants de l'arôme d'une poire Williams au cours de sa maturation. Ces variations sont calculées en prenant la concentration initiale de chaque constituant comme égale à 100 dans la figure 2 et exprimées en surface absolue des pics dans la figure 2 bis. Afin de ne pas surcharger la figure, toutes les courbes n'ont pas été dessinées. Mais à l'exception de celles qui sont figurées, toutes les autres sont comprises entre la courbe 2 et la courbe 7. (La courbe 14 de la figure 2, correspondant au méthanol, ne commence que le 3<sup>e</sup> jour, cet alcool étant absent auparavant.)



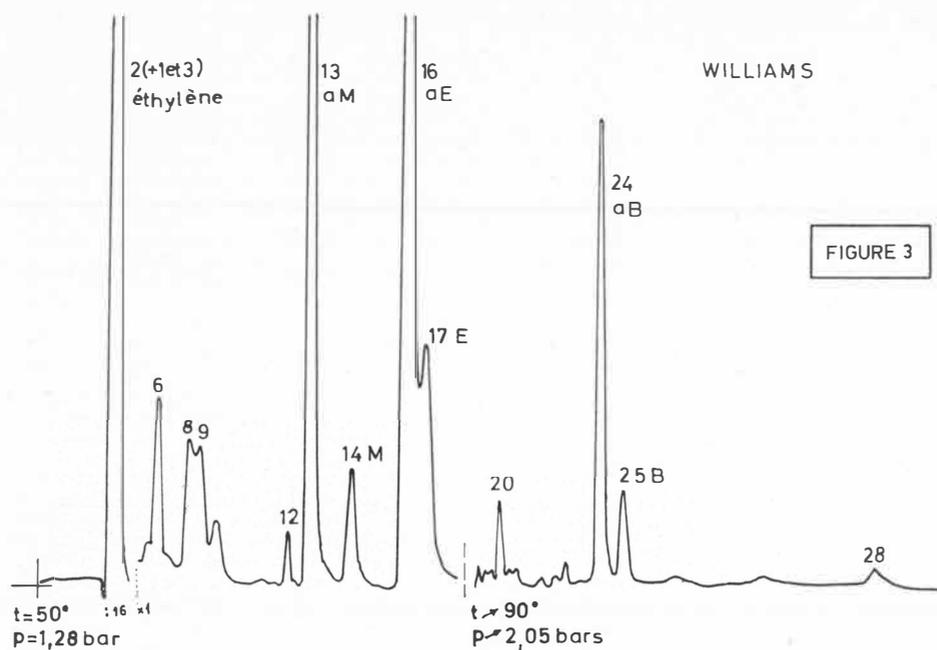


FIGURE 3

FIG. 3. — Aromagramme type de poire Williams (Sur Ucon polar, 50° C). 1 : Méthanal ; 2 : éthylène ; 3, 4, 5 : non identifiés ; 6 : éthanal ; 7 : non identifié ; 8 : formiate de méthyle ; 9 : non identifié ; 10 : acétone ; 11 : non identifié ; 12 : formiate d'éthyle ; 13 : acétate de méthyle (a M) ; 14 : méthanol (M) ; 15 : non identifié ; 16 : acétate d'éthyle (a E) ; 17 : éthanol (E) ; 18, 19 : non identifiés ; 20 : acétate de propyle ; 21, 22, 23 : non identifiés ; 24 : acétate de butyle (a B) ; 25 : n-butanol (B) ; 26 : non identifié ; 27 : acétate d'amylique ; 28 : alcool amylique normal.

FIG. 4. — Aromagramme-type de poire Passe-Crassane (sur Carbowax 1540, 50-95° C). 1 : éthylène ; 2 : méthanal ; 3 : éthanal ; 4 : propanal ; 5 : acétone ; 6 : formiate d'éthyle ; 7 : méthanol ; 8 : acétate d'éthyle ; 9 : éthanol (E) ; 10 : propionate d'éthyle ; 11 : acétate de propyle (a P) ; 12 : isobutyrate d'éthyle ; 13 : acétate d'isobutyle ; 14 : n-propanol ; 15 : propionate de propyle ; 16 : isobutyrate de butyle ; 17 : acétate de butyle (A B) ; 18 : iso-butanol ; 19 : n-butanol ; 20 : acétate d'Amyle (a A) ; 21-24 : non identifiés ; 25 : alcool amylique ; 26, 27 : non identifiés ; 28 : acétate d'hexyle (a H).

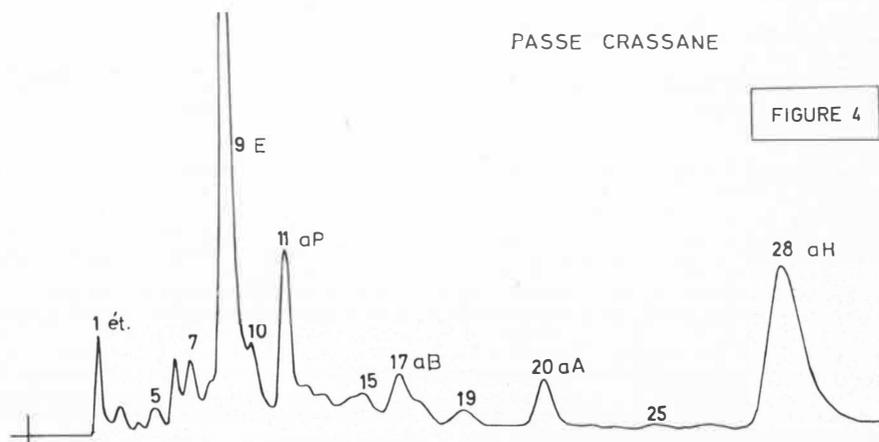


FIGURE 4

Chez la variété Williams, l'arôme apparaît très tôt et, dès son apparition, acquiert pratiquement sa composition qualitative définitive. Du point de vue des proportions relatives on peut distinguer deux groupes de composants (fig. 2 et 2 bis) :

— la plupart d'entre eux maintiennent leurs concentrations respectives à peu près constantes, et ont ainsi une évolution pratiquement parallèle (les courbes, non dessinées car trop enchevêtrées, sont comprises entre les lignes 2 et 7) ;

— quelques substances cependant, qui sont les plus abondantes, voient leurs concentrations varier dans de grandes proportions : acétate de méthyle, acétate d'éthyle et alcool éthylique (courbes 13, 16 et 17).

A la lumière des courbes de variation obtenues, nous pouvons considérer le chromatogramme de l'échantillon prélevé le 5<sup>e</sup> jour comme l'aromagramme type de la poire Williams (fig. 3). On y remarque la présence abondante des constituants légers (dont nous discuterons l'importance plus loin) ; nous avons dû élever fortement la température et la pression pour pouvoir déceler les quelques constituants plus lourds, tels que l'acétate de propyle (20), l'acétate de butyle (24) et le butanol normal (25).

Chez la variété Passe-Crassane, la détermination d'un stade pour l'obtention de l'aromagramme type est moins aisée. En effet, comme nous le verrons plus loin, chez cette variété, l'arôme apparaît plus tard,

les proportions relatives des constituants varient très largement, et au moment où le fruit a le meilleur goût et l'arôme le plus agréable (la meilleure « flaveur »), le profil de l'aromagramme a déjà subi de très grandes modifications. D'autres part, s'il est relativement facile de fixer le moment de l'établissement de l'aromagramme-type chez la variété Williams parce que l'évolution de la production volatile tend vers un maximum puis amorce une chute, chez la variété Passe-Crassane, ce stade est difficile à déterminer car la production volatile augmente toujours, jusqu'à un degré d'évolution très avancé du fruit et n'accuse une chute que lorsque le fruit est soit attaqué par les micro-organismes, soit structurellement altéré (fig. 8).

Nous avons par conséquent dû recourir aux critères organoleptiques (intensité de l'arôme chez le fruit étudié, meilleur goût apprécié chez des fruits d'un même lot) pour fixer le moment optimal de l'établissement de l'aromagramme type de la poire Passe-Crassane. Ce moment se situe généralement entre le 10<sup>e</sup> et le 15<sup>e</sup> jour après la mise du fruit à la température de maturation. Remarquons que pour la poire Williams, si l'arôme est riche depuis le deuxième jour de maturation, les tests de dégustation ont montré que le fruit acquiert son meilleur goût aux environs du 5<sup>e</sup> jour.

Cet aromagramme (fig. 4) diffère de celui des poires Williams par la présence en proportions importantes de produits relativement lourds: acétate de butyle (17), acétate d'amyle (20) et surtout acétate d'hexyle (28) qu'on ne détecte qu'en traces chez la variété Williams. D'ailleurs, à ce stade, comme nous le verrons plus loin, ces produits ont déjà subi une diminution appréciable.

## B. Variations de l'aromagramme avec le degré de maturité.

Ces variations sont nettement différentes chez les deux variétés étudiées. Chez la variété Williams, il y a une augmentation assez rapide de la production volatile globale, suivie d'une chute plus abrupte (fig. 5, tableau 1). Mais si on excepte l'éthylène, trois substances, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle et l'alcool éthylique, auxquelles il convient d'ajouter l'alcool méthylique et l'acétate de butyle, occupent une position particulière (fig. 6).

L'alcool méthylique, présent seulement en traces au début, voit sa concentration augmenter à mesure que le fruit évolue. Il en est de même pour l'acétate de butyle. Mais les proportions de ces deux corps dans l'ensemble de l'émission organique volatile restent toujours faibles. L'acétate de méthyle a une évolution surprenante. Il est peu abondant au début et le de-

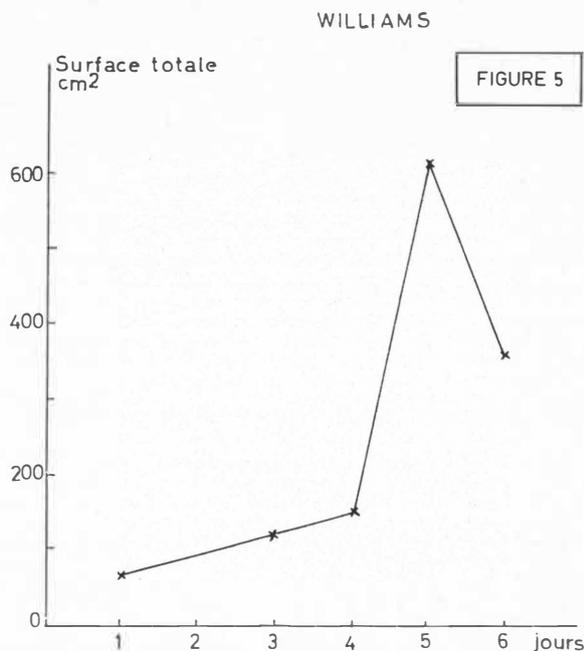


FIG. 5. — Évolution de l'émission volatile globale de poire Williams.

FIG. 6. — Variations des proportions relatives de : l'éthylène (2), l'acétate de méthyle (13), le méthanol (14), l'acétate d'éthyle (16) et l'éthanol (17) au cours de la maturation de poire Williams.

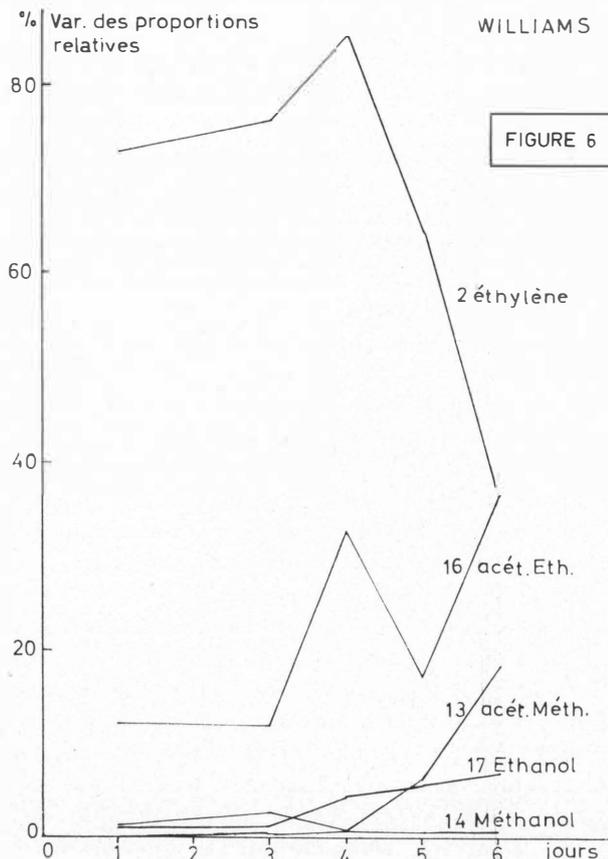


TABLEAU I.

Évolution de la composition de l'arôme d'une poire Williams au cours de sa maturation (les chiffres correspondent aux surfaces des pics exprimées en mm<sup>2</sup>).

N° DES PICS	JOURS				
	1	3	4	5	6
1 (2 et 3)	50,00	114,90	131,60	316,64	130,37
4	0,02	0,10	0,35	0,05	traces
5	0,21	0,11	0,10	0,80	0,26
6	2,00	1,04	1,34	1,05	0,32
7	1,14	0,05	0,05	0,03	—
8	1,20	0,47	0,70	0,60	0,22
9	0,86	0,48	1,03	1,92	1,57
10	0,65	0,22	0,45	0,57	0,26
11	0,05	0,01	0,04	0,09	0,02
12	0,53	1,00	0,75	0,47	0,36
13	1,56	4,07	2,06	40,80	60,12
14	traces	0,38	1,28	2,80	2,70
15	0,02	0,03	0,03	0,09	traces
16	8,74	15,03	51,15	116,64	131,80
17	1,25	2,37	37,37	37,44	25,02

meure un certain temps, puis brusquement accuse une augmentation très abrupte, pour ne diminuer qu'à un stade avancé de la sénescence. Mais c'est le couple acétate d'éthyle-alcool éthylique qui est caractéristique de cet aromagramme, et qui nous renseigne sur le degré de maturité du fruit. L'acétate d'éthyle est le corps le plus abondant dès le premier jour suivant la mise du fruit à 15° C, et il augmente régulièrement avec la maturité. L'alcool éthylique est relativement moins abondant, mais sa concentration individuelle, qui demeure pratiquement constante au début, augmente brusquement au bout du 5<sup>e</sup> jour (qui correspond au maximum de la production volatile). S'il subit de faibles fluctuations, sa progression en proportions relatives est continue (fig. 6), et lorsque le fruit entre en sénescence, il devient très abondant.

Chez la variété Passe-Crassane l'évolution est toute différente. L'arôme reste longtemps très peu abondant et pauvre en constituants (fig. 7). Puis l'acétate d'éthyle, ainsi que quelques produits très légers, apparaissent. Mais ce qui est remarquable, c'est la formation de l'acétate de butyle et surtout l'acétate d'hexyle. Au bout d'une semaine ces deux corps sont très abondants. Mais, vers le 10<sup>e</sup> ou le 12<sup>e</sup> jour on assiste à une chute progressive de ces deux substances, au profit de l'acétate d'éthyle de nouveau. Les alcools correspondants commencent alors à apparaître, ainsi que l'acétate de propyle et surtout de l'acétate d'amyle. A la fin de la vie du fruit, l'acétate d'éthyle devient le

constituant le plus abondant, et l'alcool éthylique augmente aussi dans de grandes proportions.

### C. Variations de l'émission volatile avec la durée de conservation à basse température.

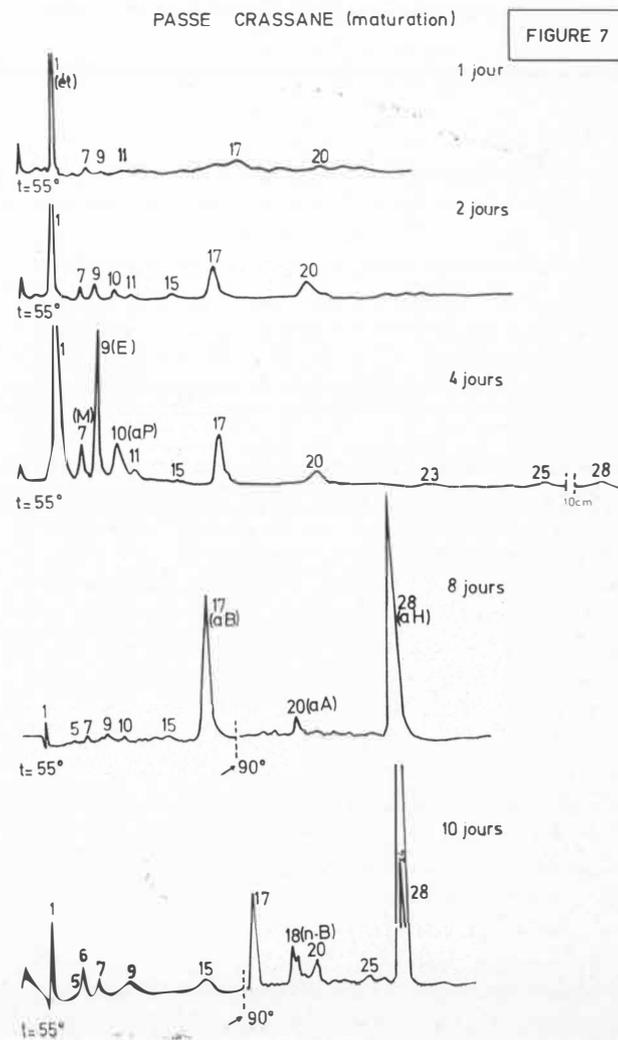
Cette observation a été faite sur des poires Passe-Crassane, les poires Williams ne supportant qu'une courte durée de conservation.

Nous avons comparé l'émission volatile de poires mises en maturation à 15° C, après des séjours à 0° C de 2 mois, 3 mois, 3 mois et demi et 4 mois et demi.

La figure 8 montre que plus le séjour au froid a été long :

- 1° plus la maturation est rapide,
- 2° plus la quantité de produits émis est importante.

FIG. 7. — Évolution de l'aromagramme de poire Passe Crassane au cours de la maturation à 15° C (voir légende de la figure 4).



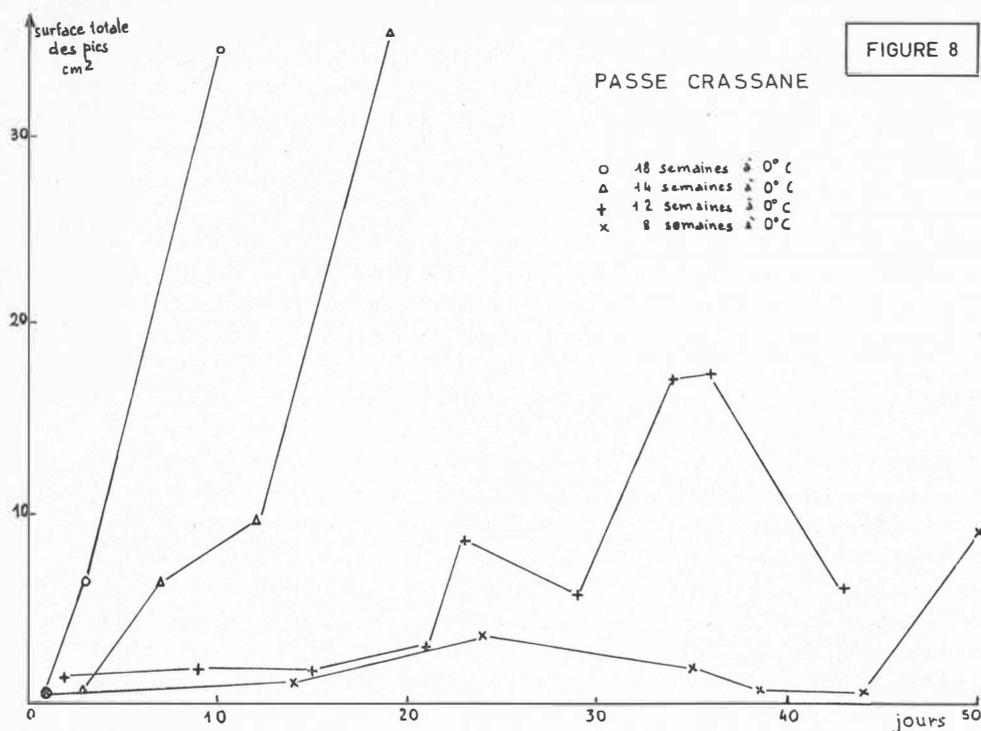


FIG. 8. — Influence de la durée de conservation à 0° C sur le volume de l'émission organique volatile de poires *Passé-Crassane*.

### III. DISCUSSION

Les résultats relatés ci-dessus montrent que les différences déjà connues concernant l'écologie et les modalités de conservation des deux variétés étudiées trouvent un écho dans la composition de leurs arômes respectifs. Deux remarques peuvent cependant être faites à ce sujet. Premièrement, si les proportions de certains constituants diffèrent d'une variété à une autre, on retrouve chez l'une et l'autre les mêmes substances émises. Deuxièmement, si on considère l'évolution de l'arôme des poires *Passé-Crassane*, on ne peut manquer de constater qu'aux stades avancés de leur maturité, leur aromagramme, qui était fort différent de celui des *Williams*, se rapproche de celui-ci. Autrement dit, l'arôme de la poire *Williams* ne serait-il pas le témoignage d'un vieillissement précoce de ce fruit, dont les premiers stades physiologiques seraient très rapides et passeraient inaperçus ?

Par ailleurs, si on examine individuellement les constituants de l'arôme des poires, un certain nombre d'entre eux retiennent notre attention, et en premier lieu l'alcool éthylique.

La présence de celui-ci dans les fruits conservés dans l'air est signalée depuis 1920 par POWER et CHESNUT et confirmée en 1925 par THOMAS (3). Cet auteur a

même montré qu'il y avait une lente augmentation de cet alcool avec la durée de la conservation. Il est à retenir des données de THOMAS que l'éthanol est présent, non seulement dans les pommes conservées à 1° C, mais aussi dans celles gardées à 15° et 22° C. Ceci est important, car si à basse température, on peut penser à une accumulation de l'alcool due à un ralentissement des processus respiratoires, on sait qu'à 15° et plus, les échanges gazeux sont intenses dans les espaces intercellulaires des fruits. Il semble donc que, si à la température ordinaire, l'activité respiratoire est prépondérante, les réactions d'ordre fermentaire ne sont pas absentes. Nos résultats semblent confirmer ceci, puisque l'éthanol est toujours présent dans les chromatogrammes de l'arôme des fruits.

L'évolution de l'éthanol et des produits qui lui sont reliés est intéressante à suivre dans l'optique de la biosynthèse des substances volatiles. On a vu, en effet, que l'éthanol et l'acétate d'éthyle sont les premiers produits abondants de l'arôme des poires. Ce n'est qu'un peu plus tard que le butanol et l'alcool hexylique et surtout leurs esters acétiques respectifs apparaissent et deviennent prédominants. Ceci semble indiquer qu'il y a un allongement progressif de la

molécule au cours de la maturation et que cet allongement se fait par addition de fragments à deux atomes de carbone. Remarquons aussi que, parmi les esters, seuls ceux formés avec l'acide acétique sont importants; ceux formés avec les autres acides, s'ils sont présents, se trouvent en petites quantités. Quant à l'augmentation de la proportion d'éthanol à la fin de la vie du fruit, elle peut avoir pour origine la coupure des molécules plus lourdes (hexanol, butanol) par fragments successifs à deux atomes de carbone; mais, comme le fruit, par suite des transformations pectiques, voit sa porosité diminuer rapidement, il peut y avoir une recrudescence de l'activité fermentaire au sein de ce fruit.

Ceci nous conduit à l'examen d'un corps intéressant, l'alcool méthylique. Cet alcool a une concentration à peu près constante jusqu'à un stade avancé de maturité, puis augmente de façon assez abrupte. Or, on sait qu'il se produit de grandes transformations dans les constituants pectiques des parois cellulaires au cours de la maturation. L'activité de la pectine-méthylestérase est maximale à la maturité du fruit (4). Or, dans le cas des poires, l'action de la pectine-méthylestérase se traduit par une déméthylation des acides pectiniques. Peut-être est-ce là l'origine du méthanol qui se dégage des poires mûres? Quant à l'acétate de méthyle, dont l'augmentation précède celle du méthanol et reste importante ensuite, peut-on le relier au méthanol issu de l'action de la pectine méthylestérase? On serait

tenté de le croire, tout au moins si on pense qu'il y a une relation entre les alcools présents généralement en petites quantités et leurs esters acétiques respectifs, qu'on trouve en plus grande abondance dans l'arôme des fruits mûrissants; on sait que le radical « acétate » joue un rôle important dans le métabolisme général.

Par ailleurs, il nous a paru intéressant de faire une rapide comparaison des résultats ci-dessus avec ceux obtenus sur les pommes. On est frappé par la similitude des chromatogrammes d'arômes de poires et de ceux d'arômes de pommes. En effet, selon PAILLARD, « les principaux constituants de l'arôme des pommes ont été identifiés d'une façon quasi certaine, dont l'éthanol, le butanol, les acétates d'éthyle, de butyle, d'isoamyle, d'hexyle, le butyrate de butyle. A l'exception de l'acétate d'isoamyle, ces substances sont formées de chaînes à nombres pairs d'atomes de carbone ». Ce qui est remarquable, c'est que les constituants les plus abondants sont les mêmes dans l'une et l'autre espèces fruitières. Les différences d'odeurs dues à l'espèce ou à la variété, semblent donc résulter principalement de changements dans les proportions relatives des constituants de l'arôme.

Enfin, les résultats obtenus concernant l'influence de la durée de conservation au froid sur la production organique volatile des poires, confirment, en les élargissant, les données de HANSEN (6) concernant l'éthylène.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) PHAN (C. T.). — *Fruits*, 20, 383-390, 1965.
- (2) PHAN (C. T.) et DELACHE (R.). — *Chimie Analytique*, 49, 142-149, 1967.
- (3) THOMAS (M.). — *Biochem. J.*, 19, 927-947, 1925.
- (4) DAVIGNON (L.). — *Contribution à l'étude de l'évolution chimique des substances pectiques au cours de la croissance, de la maturation et de la sénescence des fruits*. Thèse d'ingénieur-docteur, Paris, 1961.
- (5) PAILLARD (N.). — *Fruits*, 22, 141-151, 1967.
- (6) HANSEN (E.). — *Bot. Gaz.*, 103, 543-558, 1941-1942.

