

L'ARÔME DE L'ANANAS

par P. DUPAIGNE

Institut français de Recherches fruitières Outre-Mer

L'ARÔME DE L'ANANAS

P. DUPAIGNE (IFAC)

Fruits, nov. 1970, vol.25, n° 11, p.793-805.

RÉSUMÉ - Après une courte introduction montrant que l'arôme de l'ananas est plus connu dans le public des pays développés par l'arôme des produits conservés que par celui du fruit frais et mûr, une première partie traite des compositions artificielles rappelant l'ananas, certaines étant utilisées déjà depuis longtemps.

La deuxième partie plus abondante rappelle tout d'abord les travaux relativement anciens sur la composition des matières volatiles ; une liste déjà importante de composants avait été identifiée.

Mais c'est surtout après l'apparition de la chromatographie gazeuse que l'on a prouvé la complexité de cette composition, et c'est seulement au cours des années dernières que l'identification d'un certain nombre de composants, dont l'odeur est caractéristique du fruit, a été faite.

La troisième partie décrit plus rapidement les méthodes industrielles de récupération d'un arôme naturel concentré.

Le travail vient s'inscrire tout naturellement à la suite d'une mise au point identique qui a été publiée récemment par notre Revue concernant l'arôme de la banane (avril 1970, p. 281-291). En quelques mois, nous avons dû reprendre entièrement les conclusions que nous avons présentées en septembre 1969 au cours de la Réunion annuelle (Doc. 88) ; en effet vers la fin de l'année, des travaux étrangers sont venus apporter une contribution importante à la connaissance que nous avons sur la composition de l'arôme de la banane, de sorte qu'il fallait en tenir compte dans notre mise au point : de 70 composants décelés auparavant, on passait brusquement à 300 !

Pour l'ananas, nous en sommes encore loin ; mais peut-être allons-nous être obligés de rénover de la même manière ce texte, si quelques travaux importants sont publiés ou parviennent à notre connaissance avant la fin de l'année.

CONSIDÉRATIONS SUBJECTIVES

On sait que, pour le public anonyme, une odeur est d'autant plus facile à reconnaître qu'elle est perçue fréquemment, même avec une faible intensité, et qu'elle semble caractéristique. Par exemple l'arôme de la banane est facilement identifié, même (et surtout) s'il est synthétique ; de même l'odeur de la violette. Par contre l'arôme de la pomme est très différent selon les variétés,

certain raisins sentent la framboise, d'autres sont plutôt nauséabonds : il est vrai que les variétés de pommes et de raisins sont extrêmement nombreuses.

Qu'en est-il de l'ananas ? Le consommateur moyen le connaît surtout par sa conserve de tranches et l'aromatisation à l'ananas des confiseries, crèmes glacées et yaourts ; mais il suffit d'organiser un "panel" de consommateurs pris au hasard pour constater que l'arôme de l'ananas (à condition de ne faire intervenir que le sens de l'odorat) est souvent confondu avec celui de la fraise ou de la poire.

Autrement dit, il semble moins caractéristique, ou moins connu, que celui de la banane. Ceci est dû sans doute au fait que le véritable arôme du fruit frais reste ignoré car la consommation de l'ananas frais est moins courante que celle de l'orange ou de la banane.

Le Centre économique de l'IFAC (53) nous communique que, sur une production mondiale évaluée à 3 millions de tonnes, la partie commercialisée en fruits frais n'atteint pas 100.000 tonnes, alors que le commerce mondial des conserves de tranches ou morceaux dépasse 600.000 tonnes, et celui des jus 200.000 tonnes. Autrement dit la plus grande partie des ananas cultivés est consommée sur place, dans les pays tropicaux, et le consommateur des pays tempérés a beaucoup plus l'habitude du fruit en conserve que du fruit frais.

Pour les dégustateurs exercés, ou les spécialistes qui seront choisis pour former un "panel" valable, l'arôme de l'ananas paraît assez caractéristique et surtout assez semblable à lui-même, avec des différences normales provenant de l'intensité et de l'évolution de la maturité.

Ceci prouve une relative constance dans la composition chimique des constituants (alors que celle-ci diffère considérablement entre un Muscat, un Concord ou un Chasselas) ; peut-être cette constance est-elle simplement une conséquence du faible nombre de variétés utilisées dans l'industrie de l'ananas : Cayenne lisse, Baronne, Abacaxi, etc.

COMPOSITIONS ARTIFICIELLES

Les formules les plus anciennes sont fournies par l'expérience des élaborateurs de parfums et arômes, elle-même basée sur des milliers d'essais de mélanges de produits synthétiques ou naturels ; en général ces essais étaient empiriques puisque l'on ne pouvait partir d'une composition réelle de l'arôme du fruit, qui restait inconnue ; les formules restaient bien entendu la propriété de leur inventeur, mais d'autres formules ont été proposées par les fabricants de produits chimiques qui avaient intérêt à diffuser leur production, donc à les publier.

Les bases les plus fréquemment utilisées étaient les butyrates d'amyle et d'éthyle ; on leur ajoutait de l'acide butyrique, des acétates d'amyle et d'éthyle, de l'aldéhyde acétique, du caproate et caprylate d'éthyle, toujours avec des huiles essentielles d'orange et d'angélique. Puis on a utilisé les cyclohexylpropionate et phénoxyacétate d'allyle.

Dans son ouvrage sur les additifs alimentaires, JACOBS (37) conseille d'utiliser les esters éthyliques et allyliques de la série aliphatique depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide pélargonique, pour simuler l'odeur d'ananas.

JANOVSKY (38) en 1955 remarque que le parfum est plus vrai si l'on se contente de faibles doses de produits odorants ; par exemple pour parfumer des sucres cuits à l'ananas, il propose le mélange :

- Caproate d'allyle	12 mg/kg
- Butyrate de cyclohexyle	8 mg/kg
- Caproate d'amyle	5 mg/kg
- Heptanoate d'éthyle	5 mg/kg

La synthèse du caproate de cyclohexenyl, ester possédant une odeur d'ananas, a été détaillée par BAST (1955) (7).

En 1957, A. KATZ (40) appelle "mercaptan d'ananas" le B-Méthylthiopropionate de méthyle, à

utiliser à la teneur de 500 mg par kg ; d'autres produits sont présentés comme nouveaux : les Acétates, Butyrate et Propionate d'Allylcyclohexyle, les Hexadienoate et Pelargonate d'Allyle.

Ce Mercaptan et le Propionate d'Allylcyclohexyle sont désignés comme "esters d'ananas" en 1958 (2). La même année nous trouvons dans une revue spécialisée une étude complète sur l'arôme de l'ananas, tenant compte de la composition élucidée pour la première fois par HAAGEN-SMIT (65), voici une composition quantitative proposée par W. DE VRIES pour un arôme à utiliser à raison de 5 g par kg de substance alimentaire :

- Caproate d'éthyle	200
- Caproate d'allyle	200
- Butyrate d'éthyle	150
- Essence d'orange	100
- Caprylate d'éthyle	100
- Butyrate d'amyle	80
- Acétate d'éthyle	70
- Vanilline	20
- Oenanthate d'éthyle	20
- Propionate de benzyle	20
- Acétate de cinnamyle	15
- Acétate de bornyle	10
- Néroli	10
- Aldéhyde nonylique	5
	<hr/>
	1000

Plus récemment, l'ouvrage de MERORY (1960) (47) fournit une formule qui semble s'inspirer de la précédente ; elle comprend une dizaine d'esters, de la vanilline, des essences d'oranges et de citrons et une faible quantité d'un produit dénommé "ester d'ananas" obtenu en faisant agir de l'acide phénoxyacétique sur de l'alcool amylique dans des conditions précisées ; la formule est reprise par l'ouvrage de FENAROLI paru en 1969 (26), qui insiste sur le rôle de l' "ester d'ananas" et du cyclohexylpropionate d'allyle.

Il est certain que la reconstitution de l'arôme n'est pas facile ; le mélange des divers esters proposés ne donne qu'une sensation de "synthétique" ou de "bonbon anglais". Par contre les essais que nous avons effectués à l'IFAC voici quelques années, avec des produits chimiques purs dont le prix d'achat était acceptable, ont donné de bons résultats pour renforcer un arôme naturel. Par exemple une pâte résultant de la concentration à basse température d'un jus pulpeux d'ananas frais peut retrouver un arôme puissant, pas trop déformé, par addition de faibles quantités de caproate, butyrate, acétate d'amyle, allyle et benzyle. C'est là tout le problème du renforcement : une addition de produits artificiels est interdite pour certains aliments (yaourts) ou soumise à déclaration à condition que les produits soient expressément autorisés (SALE, 1954) (56) ; par ailleurs, la liste des produits d'adjonction diffère selon les pays, et enfin l'addition illégale à faible dose est difficile à déceler, même par chromatographie gazeuse, lorsqu'il s'agit de produits existant à l'état naturel dans l'arôme du fruit : nous verrons par la suite qu'une analyse approfondie d'un arôme de fruit peut comprendre plusieurs centaines de corps volatils ...

A titre d'information, voici des esters utilisables aux Etats-Unis pour renforcer ou constituer un arôme d'ananas (1) :

- Caproate, Caprylate, Cinnamate, Cyclohexylpropionate, Heptoate, Heptylate, Hexadienoate, Pelargonate d'Allyle,
- Acétate de Bornyle et d'Isobutyle,
- Isobutyrate de Cinnamyle,
- Méthyl thiopropionate de Méthyle.

Les doses à ne pas dépasser sont en général de 25 à 1 ppm, sauf le caproate d'allyle (0,76 à 6 ppm).

Certains composés, bien que possédant une odeur d'ananas, ne sont pas utilisables ; ainsi le cyclohexylphosphate d'allyle est toxique (JACOBS, 1953) (36).

Pourquoi le simple mélange de produits chimiquement purs, même nombreux et choisis parmi ceux que l'on a découverts dans l'arôme de l'ananas, n'a-t-il jamais pu redonner la sensation de l'odeur du fruit frais ? Est-ce par l'insuffisance de nos connaissances sur la composition de cet arôme naturel ? Peut-être fait-on fausse route en s'efforçant de copier la nature ; NAVES donne une explication possible à la difficulté de reproduire une odeur naturelle par simple mélange des constituants, même nombreux, découverts dans cette odeur (50) ; "On ne peut isoler une substance de son milieu naturel sans danger de modifier son odeur". La sensation olfactive est "une adsorption sélective par diffusion, précédant une interaction chimique entre le complexe d'association engendré (par le mélange naturel des composants odorants) et l'organe de la sensation".

Cette hypothèse de l'interaction entre corps chimiques étrangers et corps récepteur sur les terminaisons nerveuses semble justement être vérifiée en ce qui concerne la sensation gustative. (5).

Somme toute, le renforcement d'une odeur naturelle avec des constituants chimiques purs donne des résultats plus valables que la composition entièrement synthétique ; c'est ce que nous avons vérifié dans nos quelques essais sur l'ananas.

L'ARÔME NATUREL - COMPOSITION CHIMIQUE

TRAVAUX ANCIENS

L'ananas est rarement cité par les spécialistes des huiles essentielles et arômes de fruits avant la dernière guerre ; KIRCHNER (42) et Mc GLUMPHY (45) y font allusion. On pensait généralement, en raison de l'apparementement des odeurs, que l'arôme naturel contenait surtout des butyrates d'éthyle et d'amyle (TKATCHENKO, 63). Ensuite, utilisant des méthodes chimiques classiques, HAAGEN-SMIT le premier, en 1945-1946 (29, 30, 31), a apporté des résultats intéressants sur la composition de l'arôme du fruit frais ; ils ont été bientôt cités et discutés, on peut dire qu'ils sont à l'origine de la recherche sur l'odeur de l'ananas ; ceux qui s'intéressent à ce problème les ont repris soit pour leur servir d'exemple, soit pour former une base à la suite de leurs travaux : BENEZET (1947, 12), BEDOUKIAN (1950, 9), KHETTRY (1954, 41), Anonyme (1958, 2), HUET (1958, 34), BURGER (1959, 17) et DUPAIGNE (1959, 23).

En effet l'originalité du travail de HAAGEN-SMIT avait été, non seulement l'identification de quelques composants de l'arôme, mais la mise en évidence d'une très grande différence entre la richesse en éléments volatils des ananas des Hawaii suivant la saison. Le même fait a été retrouvé dans d'autres pays tropicaux où il existe de grandes différences climatiques entre saison sèche et saison des pluies, que ce soit aux Indes ou en Guinée. HUET (34) a prouvé que le fruit en début d'hiver contenait 2 ou 3 fois plus d'alcool qu'au début de la saison sèche, et il a expliqué cette teneur élevée par un début de fermentation à l'intérieur même du fruit sur pied. D'ailleurs une teneur globale en éléments volatils n'a pas grande signification sur la qualité de l'arôme : l'alcool ou l'acétaldéhyde participent à cet arôme, mais sans lui donner une note caractéristique : or les variations saisonnières portent plus sur ces corps (que l'on retrouve dans tous les fruits) que sur les esters plus caractéristiques (SCHWOB, 57). Rappelons encore une fois les résultats de HAAGEN-SMIT (résultats en mg/kg de pulpe sur des fruits d'hiver et des fruits d'été) (31). (tableau p. suivante)

D'autres fruits d'été, analysés par le même auteur pendant la guerre, ont montré l'existence d'acide acétique, d'esters d'acides en C⁵ et d'un composé sulfuré qui pourrait être ce méthylthiopropionate que l'on a découvert ensuite.

A première vue, les fruits d'hiver semblaient riches en esters méthyliques, et ceux d'été par contre riches en éthanol et esters éthyliques. Sans doute la précision des analyses, par voie purement chimique, laissait-elle à désirer à l'époque, et le nombre des corps identifiés était-il trop restreint.

Composés volatils	fruits d'hiver	fruits d'été
Acétate d'éthyle	2,91	119,6
Acétaldéhyde	0,61	1,35
Isocaproate de méthyle	1,4	-
Isovalérate de méthyle	0,6	-
n-valérate de méthyle	0,49	-
Caprylate de méthyle	0,75	-
Ester méthylique d'un hydroxyacide à 5 atomes de carbone	traces	
alcool éthylique	-	60,5
Isovalérate d'éthyle	-	0,39
Méthyl n-propylacétone	-	traces
Acrylate d'éthyle	-	0,77
n-caproate d'éthyle	-	0,77
Acide acétique	-	0,49
Ester éthylique d'un acide non saturé en C ⁵		1,08
Ester méthylique d'un acide non saturé en C ⁵	-	0,68
Ester éthylique d'un acide cétonique en C ⁵	-	traces
b-méthylthiopropionate de méthyle	1,07	0,88

GAWLER (27) n'a pas observé de telles différences dans les ananas de Singapour utilisés par l'industrie malaise, en raison du climat plus régulier. Dans l'hémisphère Sud, les ananas du Queensland montrent une teneur en "esters volatils" très variable, depuis 20 mg/l (hiver, c'est-à-dire juillet) à 60 en été (février-mars) (LEVERINGTON, 1962, 43).

Pour en revenir à GAWLER (27), qui utilisait la chromatographie sur papier des 2-4-Dinitrophenylhydrazones produites par les fractions carbonylées des corps volatils, il a décelé 7 corps différents sans pouvoir les identifier, plus des produits classiques dans les jus en conserve : furfurals, formol, acétone, acétaldéhyde.

LEVERINGTON quant à lui, en 1962 (43), n'a pas encore donné de résultats d'analyse par chromatographie gazeuse, mais les variations considérables des esters totaux en fonction de la maturité étaient soulignées ; au début du jaunissement la pulpe contenait quelques mg/kg d'esters volatils pour s'élever de plus en plus rapidement jusqu'à 214 mg/kg ; le degré de maturité était suivi non à la résistance mécanique des tranches (maturomètre) mais par leur apparence de plus en plus translucide. On peut remarquer que ces travaux ont été repris récemment, toujours en Australie, par BOWDEN (16) qui a montré les rapports entre la diminution de l'acidité, l'augmentation des sucres, des esters et des colorants caroténoïdes et l'acceptabilité de la saveur : lorsque le fruit devient trop mûr, il est moins bon alors que les matières volatiles s'accroissent rapidement, changeant de nature (Fig. 1).

TRAVAUX RECENTS

Nous entendons par là les travaux qui utilisent les méthodes modernes d'investigation en matière d'arômes : la chromatographie gazeuse en premier lieu, et les méthodes instrumentales d'identification des composés séparés ; naturellement les méthodes plus classiques de la chimie restent valables, surtout si l'on dispose de quantités relativement importantes de corps purifiés par une chromatographie préparatoire. Mais elles sont longues et délicates, et on préfère rendre plus

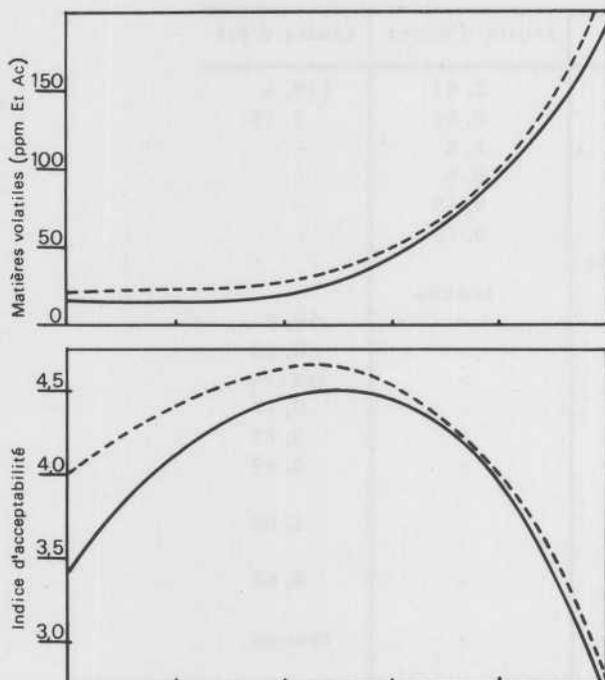


FIGURE 1 — RELATION ENTRE LA TENEUR EN MATIÈRES VOLATILES ET L'ACCEPTABILITÉ EN FONCTION DE LA MATURATION. (Réf 16)

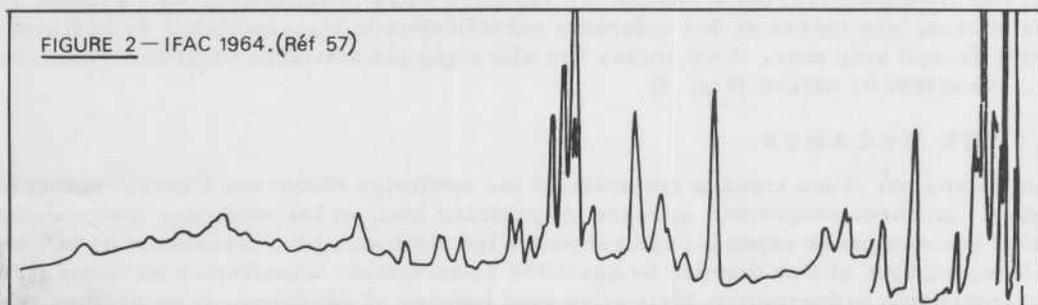
sûres en les perfectionnant les méthodes instrumentales qui n'utilisent qu'un très faible volume de vapeur purifiée.

Nous pensons qu'il faut citer en premier lieu les travaux de l'IFAC, dont le laboratoire des huiles essentielles possédait dès 1963 une installation de chromatographie en phase vapeur. Un an après, les premiers résultats étaient présentés au cours de journées scientifiques sur les caractères organoleptiques des aliments (nov. 1964), mais la publication de cette conférence n'a pu être réalisée qu'en novembre 1965 (57) ; nous allons y revenir car elle est importante ; elle n'a pu faire état de celle de D. W. CONNELL (19) dans une revue australienne de janvier 1964 qui ne nous était pas parvenue à temps.

CONNELL (19, 20) avait donné le chromatogramme d'un arôme d'ananas qui contenait une trentaine de pics parmi lesquels 16 composants ont été identifiés (mais pas dosés), comprenant 5 alcools, le pentanol étant dominant, du diacétyle et 10 esters parmi lesquels l'acétate d'éthyle, les caproates de méthyle et d'amyle, le méthyl-thiopropionate de méthyle sont les plus abondants.

Ni dosage, ni identification précise de composants de l'ananas n'ont été fournis par l'IFAC au cours des journées de 1964 ; par contre une série de 4 aromagrammes a été présentée montrant des différences considérables entre l'atmosphère existant au-dessus de la pulpe fraîche et l'ensemble des arômes extraits par solvants ; dans ce dernier cas on peut compter plus de 65 pics ; bien entendu certains de ces pics peuvent être provoqués par des artefacts ou des corps néoformés qui n'existent pas dans l'arôme du fruit frais. Or si l'on additionne les composés identifiés par les auteurs des travaux postérieurs avec ceux, plus sujets à caution, des travaux anciens, on ne dépasse pas la cinquantaine. (Fig. 2).

Les chromatogrammes donnés par l'atmosphère (espace de tête) d'un flacon dans lequel on a mis soit des morceaux d'ananas frais, soit le distillat d'un jus fraîchement extrait sont plus simples et d'ailleurs assez voisins ; ils correspondent sans doute mieux à ce que nous appelons arôme d'ananas ; mais nous savons que l'odeur d'un fruit se modifie rapidement avec le temps, et qu'elle n'est pas la même pour un fruit simplement senti (au moment où on le coupe) et un fruit dégusté ; a fortiori elle est différente entre un fruit fraîchement coupé et un produit conservé.



Voici maintenant une série de publications, apparues entre 1965 et 1967, qui constituent encore l'essentiel de ce que nous connaissons sur la composition de l'arôme d'ananas ; en effet il s'agit d'un travail approfondi effectué à l'Institut Stanford par une équipe mixte de Californie (COULSON, HIMEL, RODIN, SILVERSTEIN) et de l'Institut de l'Ananas de Honolulu (GORTNER, LEEPER), utilisant un ensemble de techniques modernes : chromatographie gazeuse à colonnes métalliques et capillaires, spectrographie UV et IR, spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire (54, 55, 58, 59, 60).

Le nombre de composants identifiés n'est pas énorme, mais on a pu mettre en évidence leur structure chimique et, en même temps différencier, parmi les pics révélés par la chromatographie, les corps possédant effectivement l'arôme caractéristique du fruit de ceux qui n'apportent qu'une contribution à l'arôme pris dans son ensemble.

- Les premières recherches publiées en mars 1965 ont permis d'identifier avec certitude un composé instable de l'arôme du fruit frais, mais possédant lui-même une odeur intense d'ananas "brûlé" : la 2,4-Diméthyl-4-Hydroxy 3 (2 H)-Furanone.

Le détail des opérations successives d'identification par les techniques instrumentales modernes est fourni par ce travail ; notons que les arômes ont été extraits par l'éther à partir du jus frais extrait de 250 fruits, donnant un sirop épais (18 g) qui a été congelé et envoyé des Hawaii en Californie ; là, il a été fractionné par une chromatographie préparative, et l'une des fractions condensée a subi une nouvelle séparation avant que le pic contenant le composant intéressant ait été envoyé dans les différents instruments. Notons que le processus indique la voie à suivre pour que de telles investigations soient poursuivies par un Institut comme le nôtre : préparation sur place d'un extrait concentré stabilisé (par lyophilisation ou basse température), expédition rapide, reprise de l'extrait, purification et analyse du composé intéressant dans plusieurs laboratoires très spécialisés, publics ou privés.

- Le deuxième travail de l'équipe composite est paru quatre mois après. Cette fois encore il s'agit de la séparation et de l'identification précise de deux corps intéressants contenus dans une autre fraction de l'arôme qui avait été expédiée en Californie ; ils ont une structure très différente de celle du premier, mais leur configuration est relativement simple. L'un est le p-Allylphenol ou Chavicol, l'autre la γ -Caprolactone.

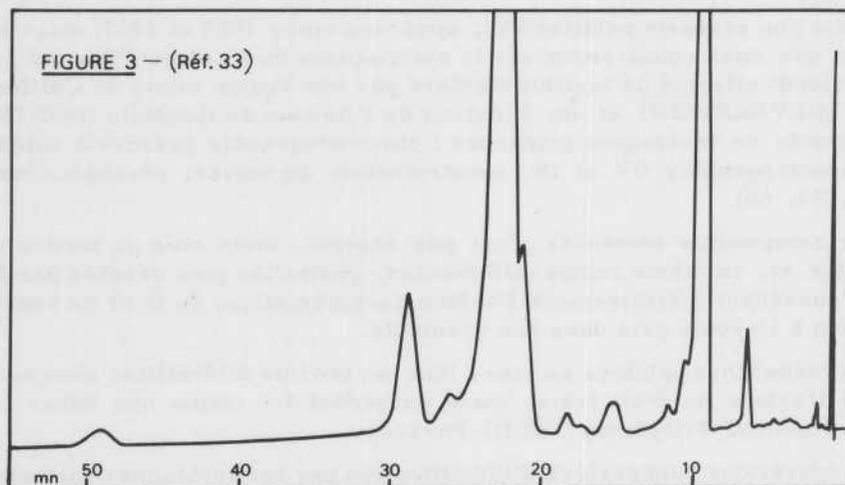
Les deux composés ont été comparés avec des produits purs, qui ont donné les mêmes caractéristiques en analyse instrumentale ; le premier a été synthétisé selon une réaction de Grignard, le deuxième a simplement été trouvé dans le commerce.

L'ensemble des deux premières parties du travail commun a été résumé par l'un des auteurs, SILVERSTEIN, sous forme d'un chapitre de l'ouvrage sur l'arôme d'ananas, bien connu maintenant, de SCHULTZ, DAY et LIBBY sur la chimie et la physiologie des arômes.

- Une troisième partie n'est parue qu'en septembre 1966 ; il avait pour but d'approfondir la première découverte de HAAGEN-SMIT sur un composé sulfuré, et de vérifier la présence des mercaptans découverte par CONNELL en Australie : B-Méthyl-thio-propionates de Méthyle et d'Ethyle. A l'état pur, ils ont une odeur d'ananas trop mûr ; mais dans le fruit frais ils ne se trouvent qu'à une teneur minime (0,03 mg par kg de pulpe). Outre ces deux composés connus, les auteurs ont décelé la présence de deux autres corps sulfurés, en plus faible quantité.

A la suite de la première publication de l'équipe américaine, des chimistes suisses, HOFFMANN et EUGSTER, déjà spécialisés dans les composés furaniques, ont réalisé la synthèse du diméthylhydroxy-furanone dont l'odeur pénétrante est caractéristique de l'ananas (32).

Ensuite ce sont des recherches plus simples par chromatographie gazeuse, utilisant diverses phases stationnaires et des solutions diluées volatiles pour entraîner les corps fixés dans les colonnes ; les durées de rétention comparées à celles de solutions témoins ont permis de déceler 35 composés différents, à partir de conserves d'ananas malais simplement achetées à Londres (HOWARD et HOFFMANN, 33). Suivant la phase stationnaire, la substance standard et la température de la colonne, le nombre de pics obtenus sur les aromagrammes passait de 5 à 25 ; mais la constitution chimique des corps identifiés (en général des esters) est assez simple (Fig. 3).



Entre 1966 et 1968, plusieurs revues ont fait état des recherches récentes sur l'arôme de l'ananas, parmi les autres fruits ; on pourra s'y référer pour connaître l'ensemble de ce qui a été publié dans ce domaine. Par exemple celle de MONCRIEFF (49) qui fait état d'un symposium américain sur les arômes en 1966. Celle de NURSTEN (1967, 51) fournit une liste détaillée de la composition des arômes volatils de fruits, avec un commentaire sur les travaux cités pour chaque fruit : ananas, banane, grenadille, cassis, pomme, poire, prune, framboise, fraise, pomelo, citron, lime, orange, raisin ; les références sont groupées par fruit.

La même année, mais un peu plus tard (ce qui permet de citer les trois articles fondamentaux de l'Institut Stanford), GIERCHNER et BAUMANN (28) ont publié une revue comportant 254 références sur le même sujet ; cependant il manque la banane, la grenadille et le raisin. Par contre la liste des composants n'est pas répétée pour chaque fruit, mais simplement classée selon la nomenclature chimique : hydrates de carbone, alcools, aldéhydes, cétones, coumarines, acides, esters et lactones.

Le nombre des composants différents identifiés est considérable ; on voit ainsi facilement que certains corps sont très communs dans tous les fruits, d'autres plus caractéristiques d'une espèce : par exemple le Chavicol, n'a été cité que pour l'ananas.

Les publications de NURSTEN et GIERCHNER sont donc complémentaires, par leur forme et leurs commentaires, et constituent une base intéressante pour le spécialiste qui veut se documenter sur l'arôme des fruits : il suffira d'y ajouter les travaux plus modernes en se tenant au courant des publications plus récentes.

En ce qui concerne l'ananas, on peut bien penser qu'effectivement il convient de se tenir exactement au courant de la parution des travaux, puisque celle-ci ne semble pas se ralentir. En même temps que ce rapport de GIERCHNER était en cours d'édition, paraissait un quatrième travail de l'équipe de l'Institut Stanford (21), donnant les résultats de nouvelles recherches conduisant à l'identification certaine, au moyen de l'analyse instrumentale passée, de 12 nouveaux composants ; certains d'entre eux ont d'ailleurs été signalés dans l'arôme d'autres fruits, et leur origine peut provenir du même processus catabolique à partir de corps semblables. Le rapport est étayé par des spectres de Masse en Infra-Rouge et en Résonance Magnétique Nucléaire prouvant les structures chimiques des corps dont on a déterminé les durées de rétention par chromatographie.

Il n'est pas dit que, si à notre connaissance aucun résultat nouveau n'a été ajouté à ce rapport en 1969 et début de 1970, l'Institut de Stanford en reste là. Cependant on peut déjà dégager quelques conclusions importantes à la vue de la liste des composants identifiés par les auteurs successifs : le nombre des esters est important par rapport aux autres corps volatils, et dans leur majorité ce sont des esters méthyliques ou éthyliques. Pour résumer ce que l'on connaît actuel-

lement sur l'arôme de l'ananas, nous donnons cette liste qui, comportant les travaux d'origines différentes sur des fruits différents, représente une somme de composants plutôt que la composition d'un arôme type.

Alcools :	Méthanol	n-hexanoate d'éthyle (capronate d'éthyle)
	Ethanol	n - hexanoate d'allyle
	n-propanol	n - hexanoate de n-pentyle (capronate d'amyle)
	iso-butanol	iso-hexanoate de méthyle
	n-pentanol	- hydroxyhexanoate de méthyle
	p-allylphenol (Chavicol)	- acétoxyhexanoate de méthyle
	alcool tetrahydro-triméthyl-vinyl- furfurylique	- hydroxyhexanoate d'éthyle
		- acétoxyhexanoate d'éthyle
Acides :	acétique	n-octanoate de méthyle
Carbonylés :	formaldehyde	n-octanoate d'éthyle
	acetaldehyde	Cis-4 octanoate de méthyle
	acétone	2-hydroxypropionate d'éthyle
	acétoxyacétone	- hydroxycaproate de méthyle
	2,3-butanedione	- acétoxycaproate de méthyle
	2-pentanone	malonate de diméthyle
	furfural	Formiate d'éthyle
	2,5-diméthyl-4-hydroxy-2,3-dihydro- 3-furanone	Formiate de n-propyle
Esters :	Acétate de méthyle	Formiate de n-butyle
	acétate d'éthyle	Formiate d'isobutyle
	2-propenoate de méthyle (acrylate de méthyle)	Acétate d'isobutyle
	2-propenoate d'éthyle (acrylate d'éthyle)	Acétate de n-propyle
	n-butyrate de méthyle	Isobutyrate de méthyle
	n-butyrate d'éthyle	Isobutyrate d'éthyle
	-Hydroxybutyrate de méthyle	Isobutyrate d'isopropyle
	n-pentanoate de méthyle	Divers : - méthylthiopropionate de méthyle
	iso-pentanoate de méthyle	- méthylthiopropionate d'éthyle
	iso-pentanoate d'éthyle	- butyl-lactone
	n-hexanoate de méthyle (capronate de méthyle)	- caprolactone

Une conversion récente (nov. 1970) avec un producteur de matières aromatiques de Genève m'a appris que les arômes frais contiennent aussi des Benzoates de méthyle et d'éthyle, et probablement du Propionate de Benzyle ; l'identification certaine de ces corps est en cours.

Beaucoup se retrouvent également dans l'arôme des fruits les mieux étudiés, comme la fraise ou l'orange, et s'ils participent à l'impression globale de l'odeur, ils ne possèdent pas le parfum caractéristique de l'ananas.

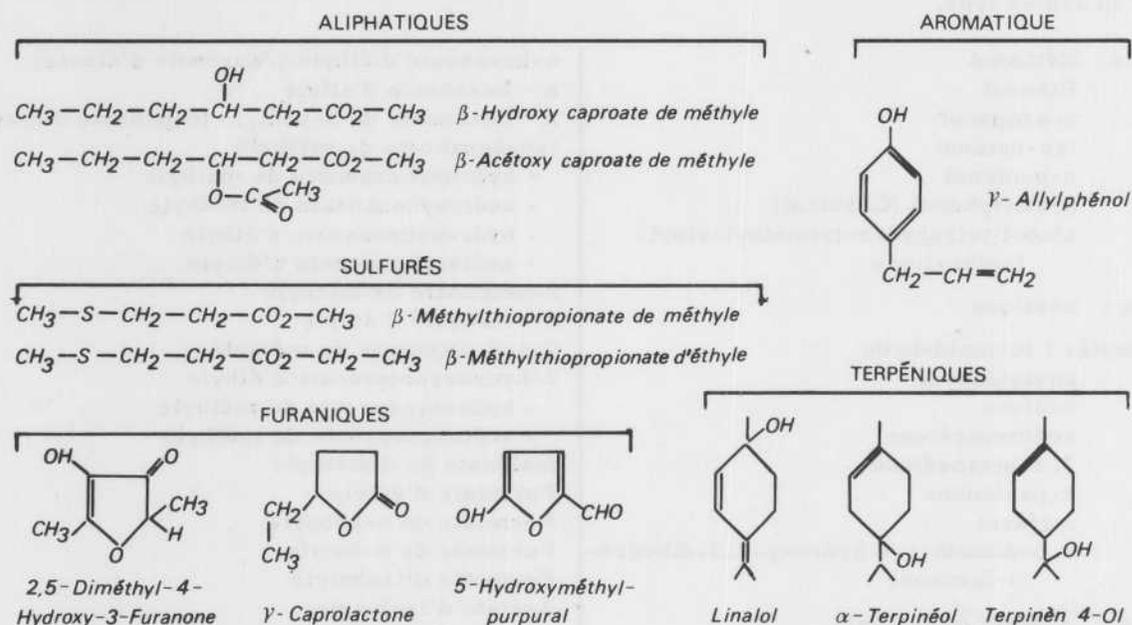
Par contre certains corps particuliers sont doués de propriétés qui rappellent plus facilement l'odeur du fruit, cette odeur étant décelée par l'opérateur lors de séparation par chromatographie gazeuse, avant son identification spectrale (Fig. 4).

Le Diméthyl-hydroxy-dihydro-furanone découvert en Californie en 1965 possède l'odeur caractéristique du fruit brûlé ou chauffé ; il se trouve dans le fruit à la teneur de 4 ppm ; la Caprolactone, dont la formule est assez voisine, est dix fois moins abondante, ainsi que le p-allylphénol.

Les composés sulfurés, identifiés depuis longtemps sont encore moins abondants : 0,1 ppm ; ils ont une odeur de fruit trop mûr.

Il est certain que le mélange de ces corps à l'état pur ne redonne jamais l'odeur naturelle du fruit ; mais en s'en rapprocherait en ajoutant quelques-uns des esters à odeur "fruitée".

FIGURE 4
QUELQUES COMPOSANTS CARACTÉRISTIQUES :



RECUPÉRATION INDUSTRIELLE DE L'ARÔME NATUREL

L'ananas est un fruit suffisamment aromatique pour que l'on puisse en extraire, en général par distillation à basse température, un liquide concentré qui peut être utilisé avec succès pour donner ou renforcer un arôme pour divers produits alimentaires.

Il est inutile de reprendre tous les travaux sur la récupération de l'arôme d'ananas ; il suffira par exemple de consulter ceux que nous avons consacrés à ce sujet dans la revue FRUITS (1959, 23), et dans le compte rendu d'un Symposium à Varsovie (1968, 24).

Notons aussi que R. HUET vient de faire paraître un article documenté, où il apporte sa propre expérience, sur les méthodes d'extraction et d'analyse des arômes de fruits (1970, 35) ; mais il s'agit plutôt de l'extraction en vue de l'analyse que de récupération industrielle.

Le laboratoire régional de l'Ouest du Ministère de l'Agriculture des Etats-Unis, après celui de l'Est qui est à la base des travaux modernes sur la récupération moderne des arômes de fruits, a produit des extraits pratiquement exempts d'eau, correspondant à 10 mg de matière volatile par kg de pulpe traitée, par lessivage au moyen de gaz carbonique liquide ; la pression dans la colonne d'extraction est voisine de 65 kg/cm², et le gaz carbonique chargé en matières volatiles solubles est évaporé dans un séparateur à 28°, où il abandonne les matières condensées (Fig. 5). L'industrie moderne

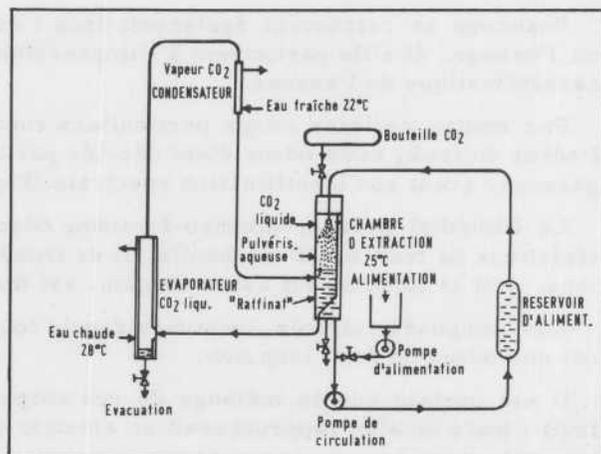
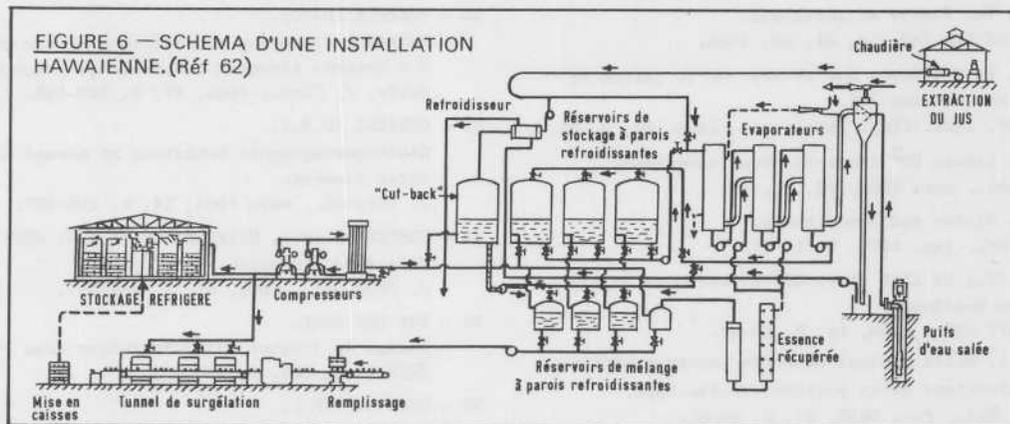


FIGURE 5 — SCHEMA DE L'EXTRACTION AU GAZ CARBONIQUE LIQUIDE. (Réf. 4)

de l'ananas aux Hawaii récupère depuis longtemps l'arôme volatil des fruits, lorsque ceux-ci sont soumis à une évaporation; par exemple la préparation du concentré surgelé de jus permet la récupération et le stockage séparé des arômes, puisque l'on sait que les matières extraites se conservent mieux que si elles sont réincorporées immédiatement au concentré. De plus certains déchets, inutilisables pour la conserve ou le jus, peuvent être traités pour en récupérer les arômes, avant d'en obtenir une provende desséchée pour le bétail. Les usines hawaïennes disposent ainsi d'un arôme qu'elles peuvent commercialiser à part des produits classiques (Fig. 6).



Des tentatives ont été faites dans d'autres pays, en particulier en Côte d'Ivoire, pour produire séparément un concentré et les arômes volatils récupérés lors de cette concentration; à vrai dire le concentré n'avait pas en France un débouché suffisant; mais avec les procédés modernes de concentration, la qualité devient meilleure et on commence à voir se développer en Europe des boissons au concentré d'ananas qui répondent au goût du consommateur; par ailleurs beaucoup d'autres produits utilisent maintenant du concentré d'ananas: (biscuiterie, sucres cuits, produits laitiers), l'arôme naturel, s'il n'est pas altéré par le processus de récupération ni par un stockage dans des conditions défavorables, est excellent pour valoriser tous ces produits. Un arôme artificiel, s'il est bien composé, pourra renforcer l'extrait naturel à condition qu'il soit autorisé, ainsi que nous l'avons dit plus haut; mais le produit purement naturel devra aussi faire des progrès; le mélange n'est pas toujours licite, mais il existe des méthodes pour déceler les adultérations (BIDMEAD, 13).

Pour terminer, insistons sur la nécessité qui existe, dans tous les cas, de ralentir les altérations inéluctables qui se produisent dans un arôme récupéré. En général c'est un produit riche en eau (s'il provient d'une distillation), contenant une grande variété de corps de constitution chimique fort différente, nous l'avons vu, et par conséquent destinés à réagir les uns sur les autres et avec les contaminants (oxygène principalement, impuretés de l'eau et emballage); contrairement aux produits de pulpe de fruits (conserves, jus, confitures, etc.) des réactions enzymatiques ne peuvent pas se produire, puisque les enzymes ne sont pas volatiles; mais d'autres catalyseurs peuvent être présents, par exemple des métaux provenant de l'emballage. En conséquence il faut toujours conserver ces arômes à l'abri et en l'absence d'oxygène, dans des emballages aussi inertes que possible (il n'en existe pas de complètement inactifs), et à basse température. Les très basses températures ne sont ni économiques ni pratiques, car il s'agit d'un liquide riche en eau, mais l'application d'un stockage aux environs de 0° pendant toute sa durée est déjà un progrès sur le stockage à température ambiante.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Anonyme. Use of chemical additives in food processing.
Nat. Research Council, pub. 398, fev. 1956.
- 2 - Anonyme. The flavor of pineapple.
Coffee and tea Ind., 4, 81, 89, 1958.
- 3 - Anonyme. Etat présent des études sur le parfum et l'arôme de l'ananas (I).
Rev. Conf. Choc. Conf. Bisc., sep. 1966, 41, 9, 23.
- 4 - Anonyme. Liquid CO² extracts aroma components.
Food techn., nov. 1969, 23, 11, 50.
- 5 - Anonyme. Bitter and sweet taste.
Flavor Ind., jan. 1970, 1, 1, 27.
- 6 - BANDION (F.) et KAIN (W.). Diäthylcarbonat in alkoholfreien Getränken.
Fruchtsaft ind., 1969, 14, 2, 50-57.
- 7 - BAST (H.). Sulla sintesi di nuove sostanze odorose con applicazione della reazione Treibe-Bast.
Riv. It. Ess., fev. 1955, 37, 2, 80-81.
- 8 - BEATTLE (G.B.). Soft drink flavours - 23 - Pineapple drinks.
Parf. Ess. Oil. Rec., fev. 1962, 53, 2, 93-102.
- 9 - BEDOUKIAN (P.Z.). Aromatic constituents of food flavors.
Perf. Ess. Oils. Rec., 41, 12, 445, dec. 1950.
- 10 - BEDOUKIAN (P.Z.). Progress in perfumery materials 1-2.
Am. Perf., mars 1969, 73, 3, 32-37, apr. 1959, 73, 4, 54-56.
- 11 - BENEZET (L.). Les principaux arômes de synthèse dans l'industrie de l'alimentation ; les essences artificielles de fruits.
Parf. Moderne, 43, 22, 1951.
- 12 - BENEZET (L.) et IGOLEN (G.). Le parfum de l'ananas.
Fruits, 2, 1, 1947.
- 13 - BIDMEAD (D.S.) et KRATZ (C.). Méthodes analytiques pour déceler les falsifications de l'arôme.
Choc. Conf. Fr., juin 1967, n° 230, p. 19.
- 14 - BOMBEN (J.L.), GUADAGNI (G.D.) et HARRIS (J.G.). Aroma concentration for dehydrated foods.
Food Techn. Austr., jan. 1969, 83-86.
- 15 - BOUSCHARAIN (H.) et BOIVIN (R.). Présence du méthanol dans les jus de fruits et les nectars.
Ann. Pals. Exp. Chim., 1967, 60, 675, 188-192.
- 16 - BOWDEN (R.P.). Ripeness of pineapple.
Food Techn. Austr., apr. 1969, 21, 4, 160-163.
- 17 - BURGER (A.M.). Exotische Früchte und ihr Aroma.
Riechst. Arom., oct. 1959, 9, 10, 316-318.
- 18 - BURGER (A.M.). Naturalischen und künstlichen Aromen.
Hühig, Heidelberg 1968, 338 p.
- 19 - CONNELL (D.W.). Volatile flavoring constituents of the pineapple. I - Esters, alcohols and carbonyl compounds.
Austr. J. Clem., 1964, 17, 1, 130-140.
- 20 - CONNELL (D.W.). Gaschromatographic behaviour of normal aliphatic ester isomers.
J. Chromat., mars 1964, 14, 1, 104-107.
- 21 - CREVELING (R.), SILVERSTEIN (R.) et JENNINGS (W.). Volatiles pineapple.
J. Food Sci., 1968, 33, 3, 284-287.
- 22 - VAN DEN DOOL. Dosage de l'ester allylcapronique dans l'ananas.
ZLUF 1968, 138, 5, 272-276.
- 23 - DUPAIGNE (P.). Les arômes de fruits et leur récupération.
Fruits, mars 1969, 14, 3, 127-141.
- 24 - DUPAIGNE (P.). Progrès récents dans la récupération des arômes de fruits.
Vie Symposium sur les matières étrangères, 1968, 80, 549-564.
- 25 - EGUCHI (G.M.) et WELLS (C.H.). Processing of pineapple juice.
US Pat 2, 496, 202, Jan. 1950.
- 26 - FENAROLI (G.). Aromatizzazione
Pirola, Milan. 370 p.
- 27 - GAWLER (J.H.). Constituents of canned Malayan pineapple juice.
J. Sci. Food Agr., 1962, 13, 57-62.
- 28 - GIERCHNER (K.1 et BAUMANN (G.). Aromastoffe in Früchten.
Riechst. u. Arom., 1968, 18, 1, 3-8.
- 29 - HAAGEN-SMIT (A.J.) et KIRCHNER (J.G.). Chemical studies of pineapple. I. The volatile flavor and odor constituents of pineapple.
J. Am. Chem. Soc., 67, 1646, oct. 1945.
- 30 - HAAGEN-SMIT (A.J.), KIRCHNER (J.G.), DEASY (C.L.) et PRATER (A.N.). Chemical studies of pineapple. II. Isolation and identification of a sulfur containing ester in pineapple.
J. Am. Chem. Soc., oct. 1945, 67, 1651.
- 31 - HAAGEN-SMIT (A.J.). Flavor studies on pineapple.
Am. Perf., 50, 62, 1946.
- 32 - HOFFMANN (A.) et EUGSTER (C.H.). Synthese von 2,5 Dimethyl-3-hydroxy- 2-Furenidon 4, einer Aroma Komponenten der Ananasfrüchte.

- Helv. Chim. Acta*, 1966, 49, 7, 53-56.
- 33 - HOWARD (G.E.) et HOFFMANN (A.).
Study of the volatile flavouring compounds of canned Malayan pineapple.
J. Sci. Food Agr., 1969, 18, 3, 106-110.
- 34 - HUET (R.).
La composition chimique de l'ananas.
Fruits, mai 1958, 13, 5, 183.
- 35 - HUET (R.).
Les arômes de fruits, méthodes d'extraction et d'analyse.
Ind. Alim. Agr., mai 1970, 87, 5, 529-535.
- 36 - JACOBS (M.B.).
Toxicity and flavoring materials.
J. Am. Perf., aug. 1953, 65, 8, 131.
- 37 - JACOBS (M.B.).
Synthetic food adjuncts.
1 vol., Van Nostrand N.Y., 1947.
- 38 - JANOVSKY (H.L.).
Flavomatics in Food.
Food techn., oct. 1955, 9, 10, 500.
- 39 - KATZ (A.).
Highlights in newly developed flavoring, aromatics.
Food Techn., dec. 1955, 9, 12, 636.
- 40 - KATZ (A.).
Newly developed flavoring aromatics.
Perf. Ess. Oil Rec., 48, 3, 131, 1957.
- 41 - KHETTRY (A.K.), PRUTHI (J.S.) et LAL (G.).
Aromatic principles in apples and pineapples.
Chem. Agr., 1954, 5, 3, 7.
- 42 - KIRCHNER (J.G.).
The chemistry of fruit and vegetable flavors.
Adv. in Food Res., 1949, 2, 259.
- 43 - LEVERINGTON (R.E.).
Problems associated with the processing of pineapple juice in Queensland.
Food Techn., in *Austr.*, dec. 1962, 14, 12, 594-603.
- 44 - LEVERINGTON (R.E.) et MORGAN (R.C.).
An experimental pineapple juice concentrate plant incorporating flavor recovery.
Queensland J. Agr. Sci., 1964, 21, 1, 33-46.
- 45 - McGLUMPHY (J.M.).
Fruit flavors.
Food Technol., sep. 1951, 5, 9, 353.
- 46 - MEHRLICH (F.P.).
Pineapple juice.
in : *Fruit and vegetable juice*, TRESSLER, p. 746-786.
iv. Pub. Co. Westport, Conn., 1961.
- 47 - MERORY (J.L.).
Food flavorings.
Avi. Pub. Co., Westport, 1960.
- 48 - MEYER (L.H.).
Allyl-n-hexanoate.
Food Chemistry, Reinhold. N.Y., 1960.
- 49 - MONCRIEFF (R.W.).
American Flavour Symposium.
Perf. Ess. Oil Rec., 1966.
- 50 - NAVES (Y.R.).
Relations entre la stéréochimie et l'olfaction.
France et ses Parf., apr. 1970, 13, 68, 160-165.
- 51 - NURSTEN (H.E.) et WILLIAM (A.A.).
Fruit aromas. A survey of components identified.
Chem. ind., 1967, 12, 486-496.
- 52 - PY (C.) et TISSEAU (M.-A.).
L'ananas.
Ed. : Larose et Maisonneuve, 1965.
- 53 - PY (C.) et CADILLAT (R.M.).
L'ananas, production et marché.
Min. d'Etat, Dept d'Outre-Mer, Aff. Econ. Invest.
1 vol., 15 juil. 1967.
- 54 - RODIN (J.D.), HIMEL (C.M.) et SILVERSTEIN (R.M.).
Volatile flavor and aroma components of pineapple.
I. Isolation and tentative identification of 2,5 dimethyl-4-hydroxy 3 (2H) Furanone.
J. Food Sci., 1965, 30, 2, 280, 5.
- 55 - RODIN (J.D.), COULSON (D.M.), SILVERSTEIN (R.M.) et LEEPER (R.W.).
Volatile flavor and aroma constituents of pineapple.
III. The sulphur containing components.
J. Food Sci., sep. 1966, 31, 5, 721-725.
- 56 - SALE (J.W.).
Regulatory problems in the flavouring field.
Am. Perf., mars 1954, 63, 3, 213-216.
- 57 - SCHWOB (R.) et DUPAIGNE (P.).
L'arôme des fruits et légumes.
Ann. Nutri. alim., 1965, 19, 6, 481-536.
- 58 - SILVERSTEIN (R.M.), RODIN (J.D.), HIMEL (C.M.) et LEEPER (R.W.).
Volatile flavor and aroma compounds of pineapple.
II. Isolation and identification of Chavicol and γ -Caprolactone.
- 59 - SILVERSTEIN (R.M.).
Pineapple flavor, chap. ZA de : SCHULTZ, *Chemistry of flavors*. *Avi. Pub. Co.*, 1967, p. 450-461.
- 60 - SILVERSTEIN (R.M.).
Pineapple flavor.
4e Sympos., Foods Symp., 1967, 450-461.
- 61 - SOLMS (J.) et NEUKOM (H.).
Aroma u. Geschmackstoffe in Lebensmittel.
Foster Verlag Zürich, 1967, 288 p.
- 62 - SMYSER (A.A.).
Frozen concentrated pineapple juice.
Food Eng., 1952, 24, 8, 72-73.
- 63 - TKATCHENKO (B.).
La technologie de l'ananas.
Inst. Rech. Agron., 1941, 1905.
- 64 - WAGNER (R.).
Nature et importance des arômes de fruits.
Ind. Alim. Agr., mars 1966, 83, 3, 225-234.
- 65 - WIGGERS DE VRIES (J.V.) et DU CROCQ (J.A.).
Pineapple flavours.
Flavours, 11, 1, 9, 1958.
- 66 - WIGGERS DE VRIES (J.V.).
The so-called fruit aldehydes.
Perf. Ess. Oil Rec., 1950, 41, 9, 326.

PUBLICATIONS

DE L'INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHES FRUITIÈRES OUTRE-MER (I.F.A.C.)

6, rue du Général-Clergerie, PARIS, 16°.

- PÉREAU-LEROY (P.)**... Le Palmier-Dattier, 1951 (épuisé).
PÉREAU-LEROY (P.)... Étude du Pollen des Agrumes, 1951 (épuisé).
Recueil collectif... La lutte contre le Charançon du Bananier, 1951 (épuisé).
PATRON (A.)... Étude des effets de *Cercospora Musae* sur les bananes des Antilles, 1952 (épuisé).
MAIGNIEN (R.)... Études pédologiques en Guinée, 1953 (épuisé).
PY (Cl.)... Les hormones dans la culture de l'ananas, 1953 (épuisé).
PATRON (A.)... Les phénomènes d'oxydation dans la production et la conservation des jus de fruits, 1953 (épuisé).
PÉREAU-LEROY (P.)... Recherches sur la Fusariose du Palmier-Dattier, 1954 (épuisé).
ALEXANDROWICZ (L.)... Étude du développement de l'inflorescence du bananier nain, 1955 (épuisé).
MONNIER (G.)... Études pédologiques, station d'Azaguié (Côte d'Ivoire), 1955. 5 F.
MAIGNIEN (R.)... Les sols de la station I. F. A. C. du Palmier-Dattier à Kankossa (Mauritanie), 1955 (épuisé).
MUNIER (P.)... Le Palmier-Dattier en Mauritanie, 1955. 5 F.
LEFÈVRE (F.)... Les sols de la station I. F. A. C. du Palmier-Dattier à Kankossa (Mauritanie) (épuisé).
FAUGERAS (J.)... L'économie des Agrumes dans le Monde, 1944 (épuisé).
ARIÈS (Ph.), CADILLAT (R.)... Le commerce de la Banane dans le Monde, 1944 (épuisé).
ROUDIÈRE (H.)... L'Industrie de la Banane séchée, 1944. 5 F.
MASSIBOT (J.-A.)... La Conduite des Recherches sur les Cultures Fruitières Tropicales, 1947 (épuisé).
LAVOLLAY (J.), PATRON (A.)... Les Jus de Fruits, 1948 (épuisé).
CUILLE (J.)... Recherches sur le Charançon du Bananier, 1950 (épuisé).
ROBERT (P.)... Les Agrumes dans le Monde et le Développement de leur Culture en Algérie, 1947 (épuisé).
KLOTZ et FAWCETT... Maladies des citrus (manuel en couleurs), 1952 (épuisé).
BLANC, CHAPOT, GUÉNOT... Agrumes et Fruits subtropicaux aux U. S. A., 1952. 15 F.
CHAPOT (H.)... Les Agrumes au Liban, 1954. 5 F.
PY (C.) et TISSEAU (M.-A.)... La culture de l'ananas en Guinée, 1957. 26,85 F.
Section des Antilles... Manuel du planteur de bananes antillais, 1957 (gratuit).
PÉREAU-LEROY (P.)... Le Palmier-Dattier au Maroc, 1959. 20 F.
Recueil collectif... Traitements à débit réduit, 1948-1958. 15 F.
PY (C.)... La lutte contre les mauvaises herbes en plantation d'ananas, 1959 (épuisé).
Recueil collectif... Les sols de bananeraies en Afrique, 1960. 10 F (épuisé).
VILARDEBO (A.)... Les insectes nématodes des bananeraies d'Équateur, 1960. 15 F.
CHAMPION (J.)... Les bananeraies en Équateur, 1959. 15 F (épuisé).
COMELLI (A.)... Les cultures fruitières en Israël, 1960. 10 F.
BOVÉ (J.-M.)... Quelques aspects anciens et modernes de la photosynthèse, 1961 (épuisé).
MARTIN-PRÉVEL et coll.... Potassium, Calcium et Magnésium dans la nutrition de l'ananas en Guinée, 1962 (épuisé).
CHARPENTIER, GODEFROY... La culture bananière en Côte d'Ivoire, 1963. 20 F.
BOVÉ (J.-M.) et VOGEL (R.)... L'état sanitaire des agrumes en Corse, 1963. 10 F (épuisé).
I. F. A. C.-I. O. C. V.... Maladies à virus des agrumes (bibliographie), 1963. 50 F. Supplément, 1966. 25 F. 2^e suppl., 1969. 40 F.
BRUN (J.)... La Cercosporiose du bananier en Guinée. Étude de la phase ascosporee du *Mycosphaerella musicola* Leach. 1963 (Thèse). 30 F.
BRUN (J.)... Les principales maladies fongiques des bananeraies en Équateur, 1962. 20 F.
Recueil collectif... Journées d'études sur la nutrition minérale des plantes fruitières tropicales et subtropicales, 1964. 30 F.
BOVÉ (J.-M.) et VOGEL (R.)... Agrumes et maladies à virus dans quelques pays d'Amérique latine, 1964. 15 F.
GUENTHER (E.)... La production d'essence de citron dans le monde, 1964. 15 F.
MAZLIAK (P.)... Les lipides de l'avocat (*Persea americana*, var. *Fuerte*), 1965. 10 F.
PY (C.)... Étude des industries de l'ananas aux îles Hawaï, à Formose, aux Philippines et en Malaysia, 1965. 15 F.
An... Colloque international sur l'évolution et la modernisation de la Documentation scientifique, 1965. 50 F.
I. F. A. C.... Thesaurus documentaire, 1966. 70 F.
LAVILLE (E.)... Les maladies fongiques des bananes en entrepôt (30 diapositives), 1967. 44,75 F. (épuisé).
MARTIN-PRÉVEL et coll.... Les essais sol-plante sur bananiers, 1967. 30 F.
CHAMPION (J.)... Les bananiers et leur culture. Tome I. 1968. 53,70 F.
CHARPENTIER (J.-M.) et MARTIN-PRÉVEL (P.)... Carences et troubles de la nutrition chez le bananier (86 diapositives), 1968. 107,40 F.
VILLE (E.)... Les altérations et les maladies fongiques d'entreposage des agrumes et de divers fruits tropicaux (84 diapositives), 1969. 116,35 F.

+ T.V.A. 7.50%