

# L'ARÔME DE LA BANANE\*

par P. DUPAIGNE

## L'ARÔME DE LA BANANE

P. DUPAIGNE (IFAC)

*Fruits*, jul.-aug. 1971, vol. 26, n° 7-8, p. 513-517.

RESUME - Ce court article complète l'étude parue dans *Fruits* avril 1970, et fait état principalement des résultats publiés récemment par 3 équipes de travail dans le domaine des corps gras et des matières volatiles de la banane. Ces recherches approfondies contribuent à accroître nos connaissances non seulement de la composition chimique de l'arôme du fruit, tel qu'il se présente au consommateur, mais aussi de la biogénèse de ses constituants à partir de certains groupes de pré-curseurs non aromatiques.

L'arôme de la banane est un de ceux que l'on connaît le mieux parmi les arômes de fruits ; cependant il était vraiment peu connu voici seulement 5 ans ; en 1965 un travail de l'IFAC ne citait que 5 références ; deux ans après NURSTEN en donnait 9, en avril 1970 nous pouvions en citer environ 55 directement relatives au sujet. La revue que nous avons publiée à ce moment est, bien entendu, toujours valable et pour l'instant nous ne voyons pas la nécessité d'en modifier les considérations et les conclusions ; néanmoins depuis cette époque nous avons eu connaissance de quelques travaux d'une grande importance, qui pourraient être ajoutés à la suite de l'article.

Le premier, dans l'ordre qui avait été annoncé dans notre article mais n'était pas encore paru, fait l'objet d'une suite de rapports publiés par deux revues allemandes en alternance, sur la biogénèse des corps aromatiques des plantes et des fruits par l'équipe conjointe de l'Université de Karlsruhe et d'un Institut d'analyse chimique de Munich : TRESSL, DRAWERT, HEIMANN et pour certains travaux

EMBERGER (10-15). Pour l'instant 12 parties ont été publiées, mais certaines seulement concernent avec précision la banane, il est probable que d'autres articles sont déjà sous presse ou vont compléter ce travail monumental.

Tout d'abord, il rappelle que la chromatographie gazeuse a déjà réussi à séparer 300 à 400 composés différents de l'arôme et que diverses méthodes classiques ou instrumentales en ont identifié la moitié. Nous avons donné dans notre rapport d'avril 1970 les noms de la plupart des corps identifiés, montrant qu'une simple liste (même si elle était complétée par les teneurs relatives) n'a pas grande signification, puisqu'on peut retrouver les mêmes composants dans des arômes très différents ; c'est par exemple ce que montre la compilation publiée en 1968 par GIERCHNER. Plus les méthodes analytiques gagneront en finesse, plus la liste des composants identifiés sera longue et cette énumération sera semblable d'un arôme végétal à l'autre ; donc une telle énumération aussi complète que possible ne répond pas au but fixé par avance, qui n'est pas seulement scientifique, mais doit aider à caractériser un arôme par son analyse.

\* pour faire suite à l'article sur le même sujet paru dans la revue *Fruits* en avril 1970.

C'est pourquoi l'identification par l'odeur est aussi nécessaire que l'identification précise de la formule chimique de chaque composé; mais ce n'est pas toujours facile ni même possible, à moins de disposer de quantités importantes de matière première. De plus c'est fastidieux et les appréciations subjectives varient d'un chercheur à l'autre, enfin les notations qu'on peut en tirer sont imprécises; que dire du Trans-Hexen-2-ol, sinon qu'il a une odeur vaguement fruitée et comment marquer la différence avec le Cis-Hexen-4-ol ?

Cependant il arrive, et c'est pourquoi cette identification systématique est nécessaire, que l'odeur décelée soit très caractéristique et, plus rarement, caractéristique du fruit. Par exemple l'acétate d'iso-amyle, comme l'acétate d'amyle, ont été décelés depuis longtemps dans la banane. Mais il ne suffisent pas à reconstituer la finesse de son arôme et les innombrables essais de compositions synthétiques témoignent, justement par leur nombre, de leur impuissance à restituer la sensation de l'arôme naturel. Je pense même que la facilité avec laquelle on a pu donner cette odeur de banane à beaucoup de produits, par exemple en cosmétique, par une simple addition d'acétate d'amyle, est à la base d'une prévention injustifiée du public contre tout ce qui est aromatisé à la banane, même si l'aromatisation est naturelle. Par exemple les jus ou boissons de banane, s'ils sont bien fabriqués, sont excellents, aussi fruités que des nectars d'abricot ou des jus d'orange, pourtant les essais de lancement du produit n'ont pas été des succès.

Pour en revenir à la composition de l'arôme, TRESSL a fait le compte des corps identifiés, la plupart aliphatique : 40 alcools, 80 esters, 23 carbonylés; les éthers phénoliques se retrouvent d'ailleurs dans beaucoup d'essences :

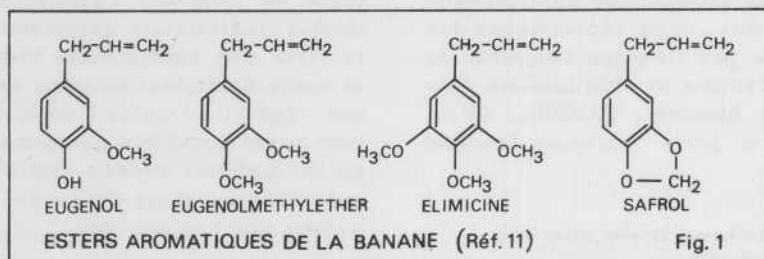
l'Eugénol, le Méthylbenzénol, l'Elimicine (\*). Naturellement il est évident que ces corps à noyau aromatique participent par leur forte odeur au bouquet qui se dégage des bananes; mais leur concentration est très faible.

Parmi les méthodes d'extraction, de concentration ou de simple récupération de l'arôme des fruits, il existe des différences qui influent très certainement sur les résultats obtenus; par exemple la technique de prélèvement d'une centaine de ml d'air dans un récipient contenant le fruit, intact ou broyé, doit concorder au mieux avec une inspiration, c'est-à-dire avec l'odeur du fruit.

Mais le nombre de composants, ou de pics obtenus par chromatographie, n'est pas très élevé. Au contraire on trouve un grand nombre de pics lorsque l'on injecte dans l'appareil un "concentré d'arôme" obtenu préalablement par distillation ou entraînement. On observe aussi que des corps peu volatils peuvent être extraits puis concentrés, par l'intermédiaire d'un solvant; c'est la technique généralement utilisée pour obtenir le plus de composés volatils possible.

Enfin, quel que soit le mode d'extraction et d'analyse, il est certain que des composés nouveaux apparaissent, soit par réaction des composés naturels entre eux lors de leur concentration, soit par décomposition partielle de corps qui, à l'état initial, sont volatils ou non. Cette décomposition vient en général de la température élevée des colonnes de chromatographie; mais elle peut déjà se produire par action chimique ou enzymatique à l'intérieur du produit préparé en vue de l'analyse. Par exemple les jus de fruits frais sont le siège d'une

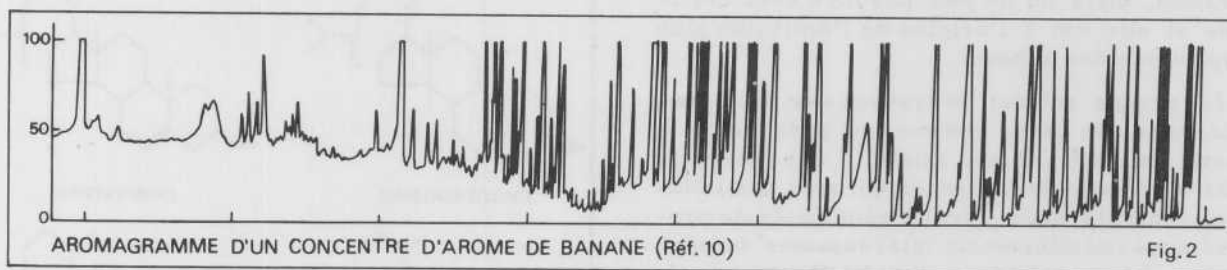
\* Dans son travail du début de 1970 sur les esters, alcools carbonyles de l'arôme de banane (11), TRESSL rappelle la liste des esters phénoliques découverts par l'équipe américaine du MIT, confirmant leur présence par ses propres recherches, et ajoutant le Safrol aux trois autres aromatiques dont les formules développées figurent dans notre article précédent.



activité enzymatique intense qui les altère rapidement, par le fait du broyage des cellules du fruit qui, in situ, étaient protégées par des membranes à perméabilité sélective.

Pour toutes ces raisons, certains composants identifiés par l'analyse, sont des artefacts qui ne préexistent pas réellement dans l'arôme. Tout ceci n'est pas particulier à la banane et

ce n'est que lorsque des travaux complets plus nombreux, utilisant des techniques différentes d'extraction, seront publiés, que la comparaison des listes de corps identifiés pourra faire ressortir ceux qui sont véritablement présents dans un fruit (à condition qu'il s'agisse de la même espèce et de conditions écologiques voisines).



Cependant on doit souligner que l'équipe de Karlsruhe a utilisé une méthode particulière pour récolter ce qui ressemble le plus à une odeur naturelle : les matières volatiles de 10 kg de pulpe de banane broyée (Gros Michel) sont entraînées pendant 60 h par de l'air, qui passe obligatoirement sur 10 g de charbon actif ; ensuite la désorption des matières volatiles du charbon se fait au moyen de 30 ml de Pentane et celui-ci sert à l'analyse chromatographique.

Mais ce qui est important est l'inactivation des enzymes de la pulpe broyée, au moyen du Méthanol, les différences quant au nombre de pics séparés par le chromatographe sont extraordinaires ; ceci peut expliquer pourquoi certains travaux, même utilisant des appareils modernes, ne fournissent qu'un faible nombre de pics.

Fin 1970, l'équipe de TRESSL a publié une étude sur les acides gras de la banane (12), une sur la biogénèse des substances volatiles à partir des acides aminés, des acides gras, de la phénylalanine et par hydrolyse oxydante des acides gras insaturés (13), enfin deux suites de résultats de recherches sur la formation de matières aromatiques de la banane au moyen de composés marqués par du  $^{14}\text{C}$  que l'on peut retrouver ainsi dans leurs dérivés successifs (14, 15).

Le rôle de la lencine et de la valine, dans l'origine de l'arôme, est mis en valeur, comme d'ailleurs le montrent d'une façon semblable les recherches d'une équipe américaine que nous connaissons déjà bien.

Passons donc aux publications de MYERS, ISSENBERG et E. WICK (6, 7). Elles font directement suite aux déjà nombreux travaux accomplis dans ce domaine par le MIT et que notre récent rapport décrit en détail. Cette fois il ne s'agit plus de l'analyse de l'arôme de banane, mais d'une tentative d'explication de la formation par le fruit, selon sa maturité, des constituants volatils les plus caractéristiques de l'odeur : l'acétate d'isoamyle et l'alcool iso-amylique : on se demandait si le précurseur de ces produits n'était pas la L-lencine ; le travail de décembre 1969 a montré que la production d'alcool iso-amylique restait inchangée, quel que soit le stade de maturation ; celui de janvier 1970 a prouvé, au moyen de lencine marquée au  $^{14}\text{C}$ , que cet acide aminé semblait effectivement à l'origine de l'émission des vapeurs d'alcool iso-amylique et d'acétate.

Ce procédé d'investigation, déjà utilisé, consistait à prélever au moyen d'une seringue l'atmosphère d'un Erlenmeyer obturé par une feuille d'aluminium. Dans le récipient étaient disposées une dizaine de rondelles de banane baignant dans une solution-tampon, le prélèvement d'atmosphère étant effectué une heure après le découpage des fruits.

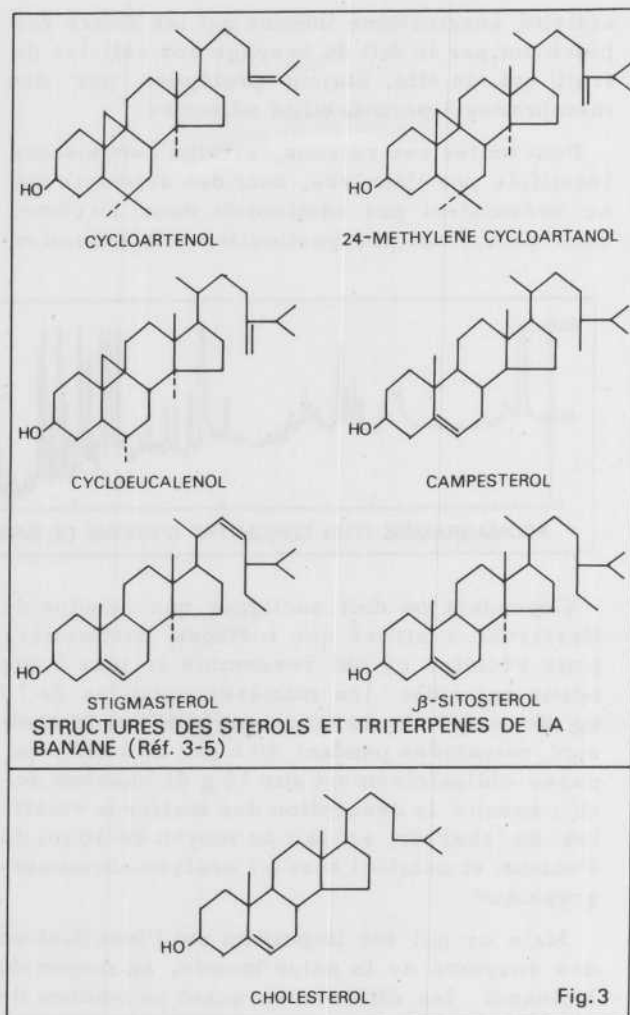
Toujours en fin d'année 1969, un troisième article de la même équipe du MIT (J. GOLDSTEIN, E. WICK) (1) traite cette fois des lipides de la banane en cours de maturation. Evidemment il ne s'agit pas précisément de l'odeur, mais cependant de produits volatils. Le travail complète celui qui était paru en 1964

dans la revue Fruits sous la signature de GROSBOIS et MAZLIAK. Les acides non saturés, surtout les acides linoléique et palmitoléique, diminuent au tiers à mesure de la maturation, alors que la teneur en acide stéarique double dans la pulpe. Mais la peau contient 4 fois plus de corps gras que la pulpe. En définitive, une modification importante de la composition de la banane se produit pendant la maturation, mais on ne peut pas dire avec certitude si elle est à l'origine de l'émission plus importante des arômes.

Le groupe suivant de travaux que nous examinerons est paru, comme les précédents, à partir de 1969 ; il est relatif à une catégorie très différente de composés qui sont partiellement volatils mais surtout sont doués de propriétés particulièrement intéressantes du point de vue pharmacologique ; il a d'ailleurs été rédigé à l'Université médicale de St Louis par KNAPP et NICHOLAS (3, 4, 5). Il s'agit des stérols et triterpènes de la pulpe de banane, un article parallèle étant publié sur la peau, et un troisième résumé ce qui a été trouvé également dans le faux-tronc, le rhizome et les feuilles.

Depuis longtemps on avait isolé un "sitostérol" brut des bananes, sans l'identifier. Par chromatographie en couche mince et gazeuse, les auteurs ont identifié et dosé les stérols et triterpènes ainsi que des stérols estérifiés par l'acide palmitique. Peu nous importe pour l'arôme, dira-t-on. Mais on doit se placer sur un point de vue différent : il est prouvé que le  $\beta$ -sitostérol peut interférer avec l'absorption du cholestérol par l'homme. Ainsi ce composé doit aider à combattre l'hypercholestérolémie ; sa présence dans la pulpe de banane peut avoir des effets sur la dose de cholestérol dans le sang (conclusion publicitaire : une banane doit remplacer un bifteck pour le consommateur moderne, dont les artères sont menacées par le cholestérol !). L'insaponifiable des huiles commence à être mieux connu dans sa complexité et les propriétés originales de ses constituants ; celui des matières grasses de la banane n'est pas négligeable (bien que la banane ne soit pas un fruit gras) puisqu'il représente 30 mg par kg de pulpe fraîche, 1,5 g par kg de peaux fraîches et jusqu'à 75 g par kg de résidus desséchés.

Les analyses par chromatographie gazeuse, avec identification par analyse instrumentale, ont révélé les constituants suivants :



- Stérols : Campesterol  
Stigmasterol  
 $\beta$ -Sitostérol  
Cycloeucalenol  
Cycloartenol  
24-Méthylène-Cycloartanol

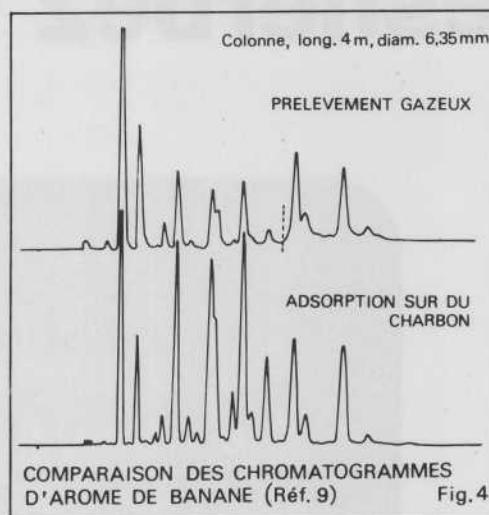
Fig. 3

Dans la pulpe, le  $\beta$ -Sitostérol est prépondérant, alors que c'est le Stigmastérol dans la peau ; les stérols estérifiés par l'acide palmitique sont surtout le cycloeucalenol dans la pulpe et la peau, le cycloartenol dans le rhizome.

Dans l'ouvrage de A. C. HULME qui vient de paraître, GOODWIN et GOAD (2) étudient l'ensemble des caroténoïdes et triterpénoïdes des fruits (citant les travaux précédents sur la banane), montrant par exemple que l'avocat contient les mêmes composés que la banane, sauf le cycloeucalénone et le palmitate de 24-méthylène-cycloarténol.

On peut citer encore le chapitre de NURSTEN (auteur cité par notre article précédent), revue moderne sur les composants volatils des arômes de fruits (8), paru dans l'ouvrage précédent.

Enfin, bien que le travail de Nicole PAILLARD (9) ne soit pas consacré uniquement à la banane, il démontre avec ce fruit en particulier que la technique mise au point pour la récupération de l'arôme des fruits destiné à l'analyse, c'est-à-dire injection gazeuse au sein de la pulpe, adsorption sur charbon puis désorption et chromatographie gazeuse, donne d'excellents résultats qualitatifs puisqu'elle permet de mieux séparer les pics, à l'exception toutefois des matières les plus volatiles (comme l'éthylène) qui se fixent mal sur le charbon actif.



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.L. GOLDSTEIN et E.L. WICK. Lipid in ripening banana fruit.  
*J. of Food Sci.*, dec. 1969, 34, 12, 482-484.
- 2 - T.W. GOODWIN et L.J. GOAD. Carotenoids and Triterpenoids.  
Chap. 12 de : A.C. HULME, *Biochemistry of Fruits*, vol. 1, Acad. Press, NY, 1970, p. 305-368.
- 3 - F.F. KNAPP et H.J. NICHOLAS. The Sterols and Triterpenes of Banana pulp.  
*Phytochem.*, jan. 1969, 8, 1, p. 207-214.
- 4 - F.F. KNAPP et H.J. NICHOLAS. The Sterols and Triterpenes of Banana pulp.  
*J. of Food Sci.*, 1969, 34, 584-586.
- 5 - F.F. KNAPP et H.J. NICHOLAS. The distribution of Sterols and Steryl Esters in the Banana plant.  
*Phytochem.*, oct. 1969, 8, 10, 2091-2093.
- 6 - M.J. MYERS, P. ISSENBERG et E.L. WICK. Vapor analysis of the production by Banana Fruit of Volatile Constituents.  
*J. of Food Sci.*, dec. 1969, 34, 12, 504-509.
- 7 - M.J. MYERS, P. ISSENBERG et E.L. WICK. L-leucine as a precursor of Isoamyl-alcohol and Isoamyl acetate, volatile constituents of Banana.  
*Phytochem.*, 1970, 9, 1693-1700.
- 8 - H.E. NURSTEN. Volatile components in aroma of fruits.  
Chap. 10 de : A.C. HULME, *Biochemistry of Fruits*, vol. 1, Acad. Press, NY, 1970, 239-268.
- 9 - Nicole PAILLARD, S. PITOULIS et A. MATTEI. Techniques de préparation de l'arôme de quelques fruits.  
*Science et Technol. alim.*, 1970, 3, 6, 107-114.
- 10 - R. TRESSL, F. DRAWERT et W. HEIMANN. Über die Biogenese von Aromastoffen bei Pflanzen und Früchten. V. Bananenaromastoffen.  
*Z. Leb. Unt. Forsch.*, 1970, 142, 4, 249-263.
- 11 - R. TRESSL, F. DRAWERT, W. HEIMANN et R. EMBERGER. VI. Bananenaromas.  
*Z. Leb. Unt. Forsch.*, 1970, 142, 5, 313-321.
- 12 - R. TRESSL, F. DRAWERT et W. HEIMANN. VII. Fettsäure des Bananenaromas.  
*Z. Leb. Unt. Forsch.*, 1970, 142, 6, 393-397.
- 13 - R. TRESSL, F. DRAWERT, W. HEIMANN et R. EMBERGER. VIII. Biogenese der in Bananen Aromastoffe.  
*Z. Leb. Unt. Forsch.*, 1970, 144, 1, 4-12.
- 14 - R. TRESSL, R. EMBERGER, F. DRAWERT et W. HEIMANN. XI. Einbau von 14C Leucin und Valin in Bananenaromastoffen.  
*Z. Naturforsch.*, 1970, 25 B, 704-707.
- 15 - R. TRESSL, R. EMBERGER, F. DRAWERT et W. HEIMANN. XII. Einbau von 14C Acetat und Butyrat in Bananenaromastoffen.  
*Z. Naturforsch.*, 1970, 25 B, 893-894.

