

# ANALYSE DE L'ÉMISSION VOLATILE DE LA BANANE (Cultivar 'Poyo' Groupe Cavendish)

Antoinette MATTEÏ\*

ANALYSE DE L'ÉMISSION VOLATILE DE LA BANANE  
(Cultivar 'Poyo' Groupe Cavendish)

Antoinette MATTEÏ

*Fruits*, mars 1973, vol. 28, n°3, p. 231-238.

**RÉSUMÉ** - L'émission volatile naturelle de la banane entière a été piégée suivant deux méthodes. L'analyse a été menée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne «remplie» et sur colonne «capillaire» (trois phases stationnaires ont été utilisées : Carbowax 1540 donne la meilleure séparation) et par spectrophotométrie infrarouge pour une identification complémentaire.

L'arôme évolue au cours de la maturation, avec une sorte d'émission programmée des produits volatils, mais la composition reste sensiblement la même avec une prédominance d'esters (les principaux étant les acétates d'éthyle, d'isobutyle, de butyle, d'isoamyle, d'amyle et les butyrates d'isobutyle, de butyle, d'isoamyle) représentant 70 p. cent de l'émission volatile, et un groupe important d'alcools libres (éthanol, isobutanol et alcool isoamylique).

Nombreuses sont les analyses qui portent sur l'émission volatile de banane. Les premières identifications se situent vers 1905 : ROTHENBACH et EBERLEIN (14) caractérisent alors olfactivement certains esters émanant d'un distillat de pulpe. Des analyses chimiques sont poursuivies par KLEBER en 1912, puis VON LOESECKE (10) en 1949 cite les esters amyliques des acides acétique et butyrique comme étant les principaux constituants odorants de la pulpe de fruit. Ensuite des analyses chimiques plus détaillées sont obtenues en 1961 par HULTIN et PROCTOR (5), à partir de distillat aqueux de pulpe.

Avec les techniques modernes de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrographie de masse, de nombreux travaux sont publiés à dater de 1961 par deux grandes équipes de chercheurs américains : MAC CARTHY, PALMER et WYMAN (3) d'une part, et ISSENBERG et WICK (7, 11, 18) d'autre part. Les dernières publications d'ISSENBERG (8) renferment des résultats d'analyses obtenus par des moyens très perfectionnés.

Notre travail se singularise par l'étude de l'émission volatile de fruits entiers, et non de broyats de pulpe, de tranches, ou de tout autre substrat transformé. Nous avons

choisi des bananes du cultivar 'Poyo' provenant de la Martinique. Cette étude comprend la capture des produits volatils, et leur analyse.

## MÉTHODES DE CAPTURE

Les deux méthodes habituellement utilisées dans notre laboratoire, «headspace» et «adsorption» sur du charbon actif (PAILLARD et col. 13) sont exposées dans ce chapitre. La seconde technique a été mise au point successivement par divers auteurs : TURCK et MESSER (16), STRACKENBROCK (15), PAILLARD (12).

### Préparation du matériel.

Des fruits verts, arrivant de la Martinique (durée de transport douze à quatorze jours) sont classés par degré de maturité, suivant l'indice de coloration de la peau (code de la **United Fruit Company** ; VON LOESECKE, 10) et sont retenus au stade 1 (vert foncé), ou 2 (vert), suivant l'époque de l'année, huit à dix kilogrammes de fruits entiers sont déposés dans une cuve de verre fermée hermétiquement et balayée par un courant d'air purifié qui élimine le gaz carbonique de la respiration et entraîne les produits volatils sur la colonne d'adsorption (figure 1). La maturation a lieu dans un caisson thermostaté à 20°C. L'humidité relative est voisine de 85 à 90 p. cent.

\* - Laboratoire de Physiologie des Organes végétaux, CNRS, 4 ter route des Gardes, 92190 MEUDON  
Laboratoire de Physiologie végétale appliquée, Université de Paris VI, 1, rue Victor Cousin 75005 PARIS.

### Capture de l'arôme à l'état gazeux (méthode dite du «headspace»).

Le balayage d'air est arrêté pendant une durée relativement courte de 20 à 30 minutes pour éviter des perturbations métaboliques, mais suffisante pour obtenir une concentration convenable des produits volatils. A l'aide d'une seringue étanche aux gaz, en piquant l'aiguille à travers une membrane de caoutchouc, nous prélevons 30 millilitres de l'atmosphère environnant les fruits («headspace»). L'injection est faite aussitôt dans un chromatographe. Signalons que cette méthode est aussi applicable à un nombre réduit de fruits (1 ou 2), mais que dans ce cas il faut prolonger le confinement (danger d'anaérobiose). Cette méthode directe est intéressante car elle n'utilise aucun processus intermédiaire ; cependant, elle ne donne pas une excellente séparation car le prélèvement comporte un fort pourcentage de vapeur d'eau qui altère la phase stationnaire. D'autre part, l'échantillon gazeux de 30 ml est trop important pour pouvoir réaliser une injection rapide.

### Méthode par adsorption sur du charbon végétal actif.

Les produits volatils sont fixés sur une colonne de 40 grammes de charbon végétal actif (n°10 sur le montage de la figure 1) et cette colonne est renouvelée à intervalles de temps réguliers. Après élimination sous vide de l'eau présente, le charbon, porteur uniquement des produits volatils adsorbés, subit une désorption sous vide à température croissante (PAILLARD, 12). Les produits volatils, condensés dans un piège froid, sont recueillis à l'aide de quelques milligrammes de neige carbonique : ils sont alors sous forme d'une huile jaunâtre à forte odeur de banane. Ce liquide est aussitôt analysé.

La quantité de produit recueilli est connue par pesée (de 10 à 70 milligrammes par kilogramme de fruits frais et par jour), d'où l'intérêt de cette méthode pour une analyse quantitative.

### MÉTHODES D'ANALYSE DES PRODUITS VOLATILS ÉMIS

Toutes les analyses se font par chromatographie en phase gazeuse.

#### Appareillage.

Différents chromatographes sont utilisés : CHROMAGAS C.G. 10 PROFIT, GIRDEL type 75, PERKIN-ELMER 900 ; tous sont munis d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un programmeur de température. Un collecteur de fractions peut être adapté au C.G. 10 PROFIT.

Des «colonnes remplies» sont employées avec trois phases stationnaires à 20 p. cent de : POLY-(ETHYLENEGLYCOL) ou CARBOWAX 1540, POLY-(PROPYLENEGLYCOL), et UCON. A la suite du calcul du nombre de plateaux théoriques pour quelques constituants (tableau 1), la phase stationnaire CARBOWAX 1540, donnant la meilleure séparation, a été choisie pour faire une analyse sur «colonne capillaire».

#### Analyse qualitative.

L'identification des pics du chromatogramme est faite d'après l'indice de rétention :

$$\text{indice relatif : I.R.R.} = \frac{\text{vol. de rét. du pic inconnu}}{\text{vol. de rét. du pic référence}}$$

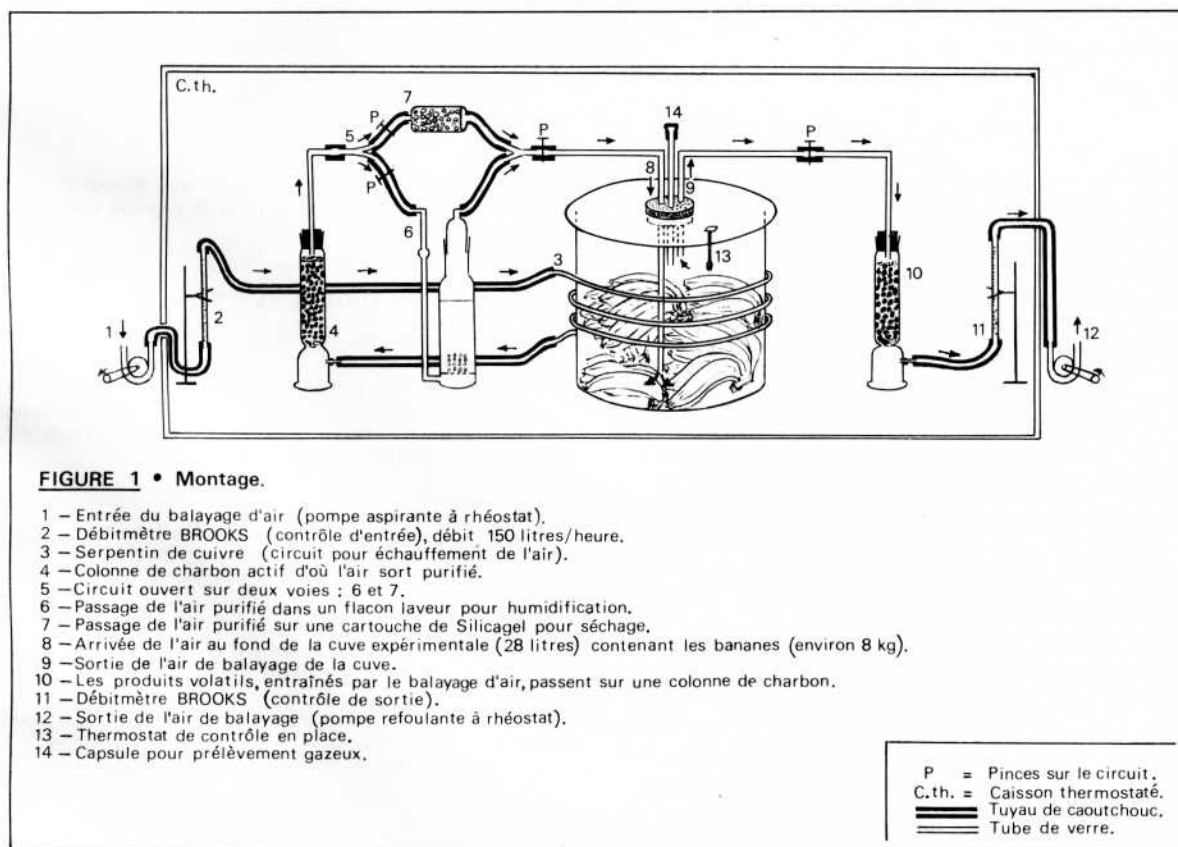
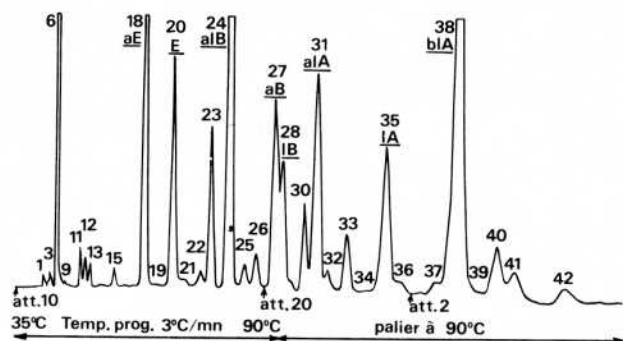


FIGURE 1 • Montage.

- 1 - Entrée du balayage d'air (pompe aspirante à rhéostat).
- 2 - Débitmètre BROOKS (contrôle d'entrée), débit 150 litres/heure.
- 3 - Serpentin de cuivre (circuit pour échauffement de l'air).
- 4 - Colonne de charbon actif d'où l'air sort purifié.
- 5 - Circuit ouvert sur deux voies : 6 et 7.
- 6 - Passage de l'air purifié dans un flacon laveur pour humidification.
- 7 - Passage de l'air purifié sur une cartouche de Silicagel pour séchage.
- 8 - Arrivée de l'air au fond de la cuve expérimentale (28 litres) contenant les bananes (environ 8 kg).
- 9 - Sortie de l'air de balayage de la cuve.
- 10 - Les produits volatils, entraînés par le balayage d'air, passent sur une colonne de charbon.
- 11 - Débitmètre BROOKS (contrôle de sortie).
- 12 - Sortie de l'air de balayage (pompe refoulante à rhéostat).
- 13 - Thermostat de contrôle en place.
- 14 - Capsule pour prélèvement gazeux.

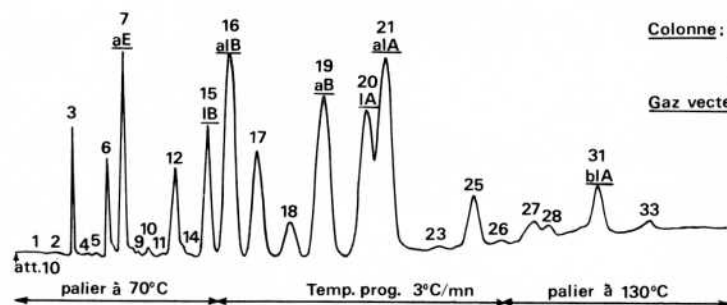
P = Pincés sur le circuit.  
C.th. = Caisson thermostaté.  
— = Tuyau de caoutchouc.  
— = Tube de verre.



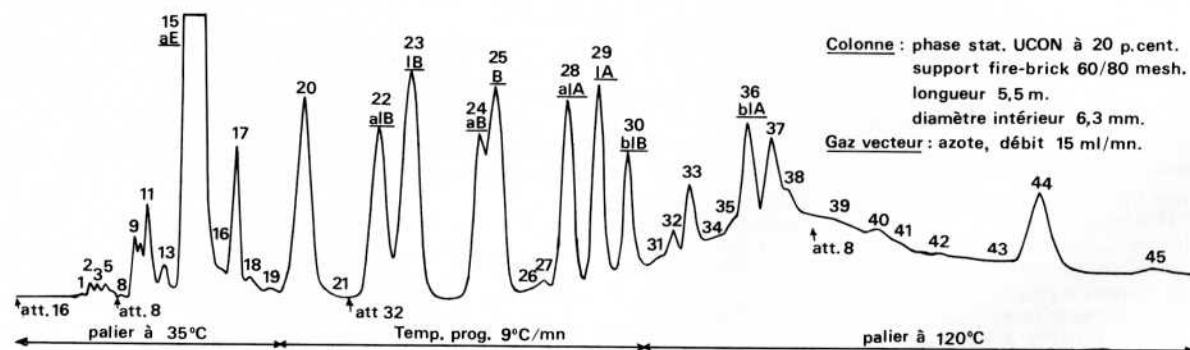
**Colonne :** phase stat. CARBOWAX 1540 à 20 p.cent.  
support fire-brick 60/80 mesh.  
longueur 4 m, diamètre intérieur 6,3 mm.  
**Gaz vecteur :** azote, débit 40 ml/mn.

*Abréviations des schémas : L'alcool ou le radical alcoolique d'un ester est désigné par la lettre initiale en majuscule, le radical acide d'un ester est désigné par la lettre initiale en minuscule. (E = éthanol, aE = acétate d'éthyle, blA = butyrate d'isoamyle).*

att. = atténuation temp. prog. = température programmée



**Colonne :** phase stat. POLYPROPYLENE-GLYCOL à 20 p.cent.  
support fire-brick 60/80 mesh.  
longueur 4 m, diamètre intérieur 6,3 mm.  
**Gaz vecteur :** azote, débit 40 ml/mn.



**Colonne :** phase stat. UCON à 20 p.cent.  
support fire-brick 60/80 mesh.  
longueur 5,5 m.  
diamètre intérieur 6,3 mm.  
**Gaz vecteur :** azote, débit 15 ml/mn.

**FIGURE 2** • Analyse chromatographique, sur trois phases stationnaires, de l'émission volatile de banane, injectée à l'état liquide (quantité injectée : 2 µl).

**TABEAU 1** - Comparaison de l'efficacité de différentes phases stationnaires.

Phase stationnaire	Nombre de plateaux théoriques par mètre de colonne pour :	
	éthanol	2-pentanone
Carbowax 1540	1568	1239
Poly - (Propylène-glycol)	470	361
Ucon	400	501

ou  
 indice de KOVATS : I.K. =  $200 \frac{\log V_{gi} - \log V_{gz}}{\log V_g(z-2) - \log V_{gz}} + 100z$

où V<sub>gi</sub> = volume de rétention du pic inconnu  
 V<sub>gz</sub> = volume de rétention d'une paraffine où z représente le nombre de carbone (ETRE, 3)

Les trois chromatogrammes obtenus sur les trois phases stationnaires choisies sont réunis sur la figure 2. Les I.R.R. sont calculés par rapport aux pics :

n°24 (acétate d'isobutyle) sur la phase CARBOWAX 1540  
 n°19 (acétate de butyle) sur la phase POLY-(PROPYLENE-GLYCOL)  
 n°24 (acétate de butyle) sur la phase UCON.

Les I.R.R. sont calculés par rapport au pic n°59 pour l'analyse sur colonne capillaire (figure 3).

Les I.K. sont obtenus pour une séparation sur la phase CARBOWAX 1540.

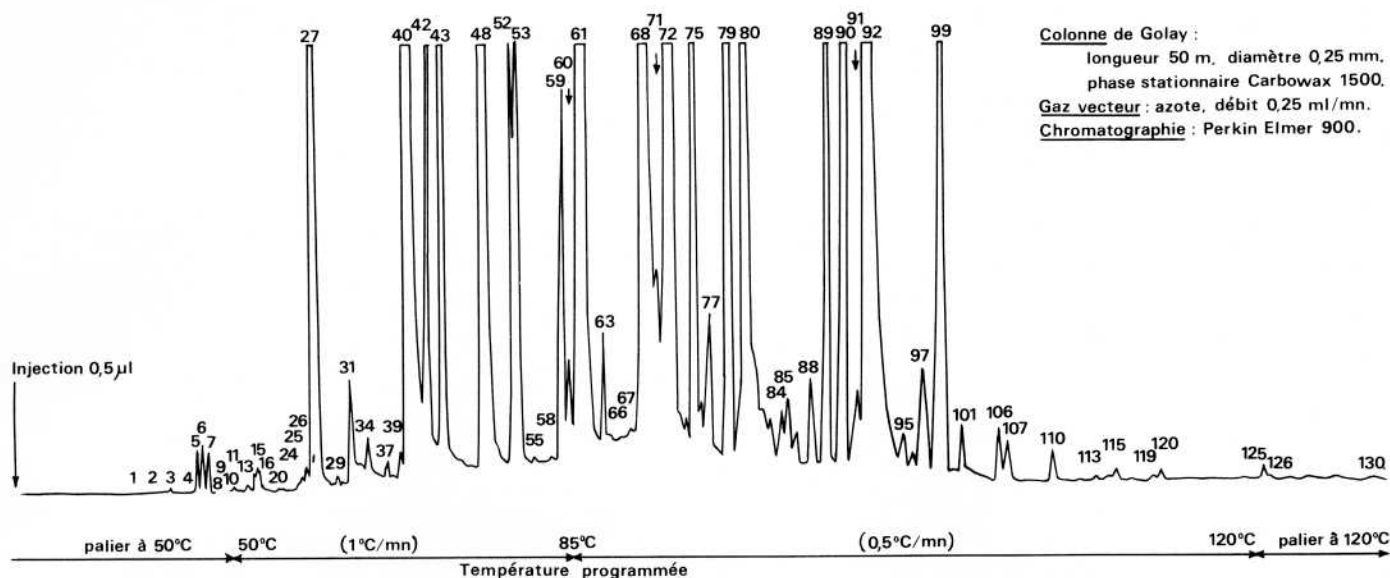


FIGURE 3 • Chromatogramme de l'émission volatile de banane, obtenu par injection liquide sur une colonne capillaire (c. de Golay).

#### Détermination complémentaire par spectrophotométrie infrarouge.

Sur le chromatographe PROFIT, un diviseur de débit à la sortie de la colonne répartit 1 p. cent du mélange injecté au détecteur et 99 p. cent au collecteur qui a été adapté pour permettre la récupération des différents constituants. L'enregistrement du chromatogramme et la récupération des fractions dans 100 microlitres de tétrachlorure de carbone, maintenu au froid à  $-21^{\circ}\text{C}$ , sont obtenus simultanément.

Le spectrophotomètre est un appareil PERKIN-ELMER, type INFRACORD 337. Les fractions collectées peuvent être plus ou moins pures suivant la qualité de la séparation (contamination de corps voisins, ou sortie simultanée de deux ou plusieurs corps), et les spectres obtenus sont plus ou moins comparables aux spectres des témoins (figure 4). Pour les constituants à l'état de trace, il est impossible d'obtenir des spectres (BARTZ and RUHL, 1).

#### Analyse quantitative.

Sachant que la surface de la zone triangulaire ou «pic», représentant un produit volatil est proportionnelle à la concentration de cette substance dans l'émission totale, le pourcentage de chaque produit peut être calculé, en tenant compte des coefficients de réponse du détecteur pour les différentes catégories chimiques.

Connaissant le poids d'arôme recueilli à l'état liquide, il est possible de calculer aussi les quantités émises des différents constituants.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### Comparaison des chromatogrammes obtenus avec l'arôme injecté à l'état liquide ou gazeux (figure 5).

L'arôme injecté à l'état liquide ou gazeux sur une même phase stationnaire donne deux chromatogrammes d'allure générale identique : on remarque cependant certains accole-

ments de pics sur le chromatogramme obtenu par l'introduction directe du «headspace» ; néanmoins, les grands pics coïncident.

L'injection de l'arôme prélevé directement à l'état gazeux donne un chromatogramme qui correspond au mieux à l'odeur du fruit.

L'injection du produit liquide permet de détecter des constituants très faiblement émis normalement, qui se trouvent ici sous une forme concentrée.

#### Comparaisons des analyses.

Tout au long des analyses, on retrouve un certain nombre de constituants, environ une dizaine, d'une certaine importance. Il a été possible d'en faire les spectres I.R. Ces corps sont donc déterminés doublement par leurs indices et leurs spectres.

Un grand nombre de produits volatils sont émis en faible quantité. L'étude des indices obtenus sur différentes phases stationnaires a permis de faire la plupart des déterminations.

Enfin, l'analyse sur colonne capillaire révèle de nombreux constituants présents à l'état de traces.

Les résultats obtenus à partir des différentes analyses sont rassemblés sur le tableau 2 où est signalée de plus l'importance relative des différents constituants.

Dans l'ensemble, ces analyses sont proches de celles de nombreux auteurs (tableau 3), malgré les différences de matériel (cultivars divers de banane : Valéry, Gros Michel, Poyo), de provenance (Trinidad, Honduras, Martinique), de méthodes de capture des émissions volatiles (distillat de pulpe, concentrés «headspace» de pulpe écrasée, «headspace» de fruits entiers, adsorption sur charbon), et il existe en commun une série importante d'alcools et d'esters (acétates et butyrates). Mais au niveau des produits lourds, WICK et ses col. (17) ont obtenu les spectres infrarouges d'une série de composés aromatiques, tel l'eugénol, qui sont impossibles à détecter dans nos conditions de piégeage. Par

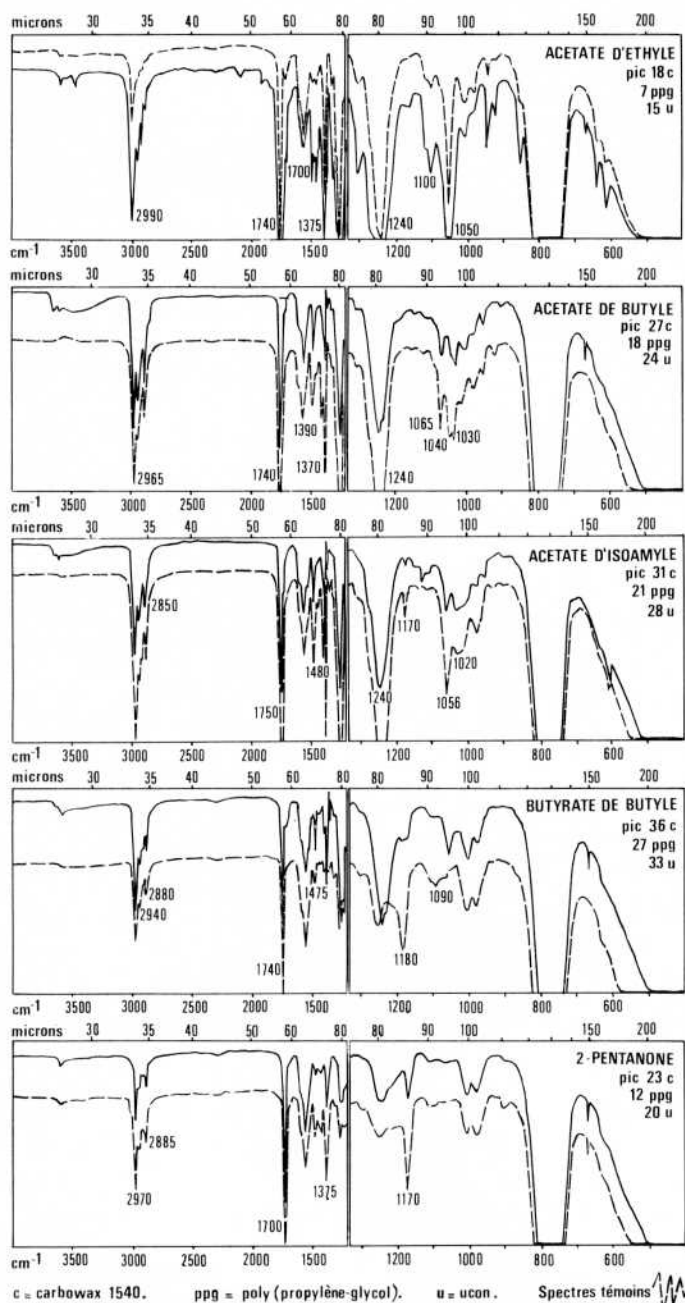


FIGURE 4 • Spectres infrarouges obtenus après séparation sur les trois phases stationnaires utilisées en chromatographie en phase gazeuse, de quelques constituants de l'émission volatile de banane.

ailleurs, une série d'alcools insaturés à longue chaîne (C7 et C8) ont été mis en évidence par WICK et ses col. (18) dans l'hydrolysat d'un concentré d'arôme.

En général, nos chromatogrammes ont donné une meilleure séparation des produits légers que des produits lourds.

#### Composition de l'arôme de la banane, cultivar Poyo.

La composition de l'arôme évolue au cours de la maturation. Il existe une sorte d'émission programmée des produits volatils, tout d'abord des alcools, puis des acétates, suivis de près par les butyrates. L'arôme varie en intensité, mais la composition qualitative reste sensiblement la même. 70 p. cent de la production volatile sont formés par des esters, ce qui concourt à laisser de l'arôme de banane l'impression d'un arôme typique d'ester. Les acétates d'éthyle, d'isobutyle, de butyle, d'isoamyle, d'amyle, et les butyrates d'isobutyle, de butyle, d'isoamyle, d'amyle : soit neuf produits seulement, composent près de 80 p. cent de la fraction ester. On note que **parmi les restes «alkyl» le plus gros pourcentage revient à l'isobutyle et à l'isoamyle, et parmi les restes «acyl» il y a plus de 50 p. cent d'acétates.** A côté des esters, il y a le **groupe important des alcools libres**, en particulier de l'éthanol, de l'isobutanol, de l'alcool isoamylique. Il reste un certain nombre de composés carbonylés, tels le 2-pentanone, le trans-hexenal, et de plus une multitude de produits à l'état de traces (nous avons séparé 130 pics sur colonne capillaire).

#### CONCLUSIONS

Les méthodes d'analyse utilisées permettent d'obtenir des résultats quantitatifs. Ainsi, pour une maturation obtenue à la température de 20°C en 21 jours, la production volatile totale est de l'ordre de 400 milligrammes par kilogramme de fruits frais ; on relève des productions moyennes pour les esters de 50 mg d'acétate d'éthyle, 40 mg d'acétate d'isobutyle, 30 mg d'isoamyle, 25 mg de butyrate d'isobutyle, 25 mg de butyrate d'isoamyle et pour les alcools libres 80 mg d'éthanol, 30 mg d'alcool isoamylique.

Cette analyse permet de signaler l'existence de relations entre les produits volatils et le parfum du fruit qui, d'après des études organoleptiques de MAC CARTHY (2), résulte surtout de la présence d'acétates et de butyrates amyliques. Cependant, le chromatographe et l'odorat possèdent des sensibilités différentes et plus ou moins grandes suivant les produits volatils considérés. Donc le **chromatogramme de l'arôme d'un fruit entier garde un intérêt pratique**, éventuellement pour l'appréciation d'un facteur de qualité, car il est une **image objective de la composition en produits volatils.**

Parmi les modifications métaboliques du fruit, l'émission volatile joue aussi un grand rôle puisqu'elle est une des premières manifestations perceptibles de la maturation avec le déclenchement de la crise respiratoire.

#### BIBLIOGRAPHIE

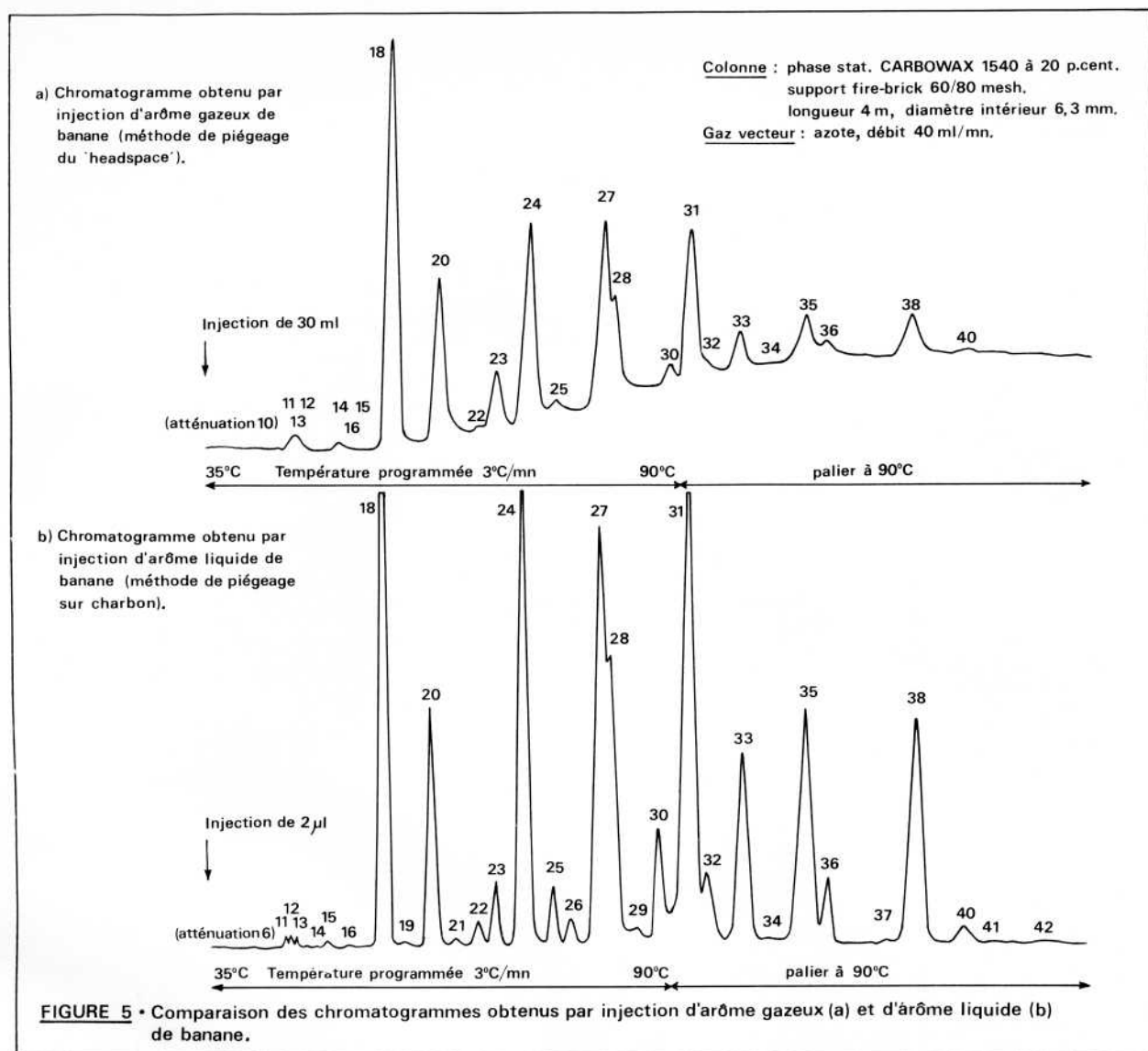
- 1 - BARTZ (A.H.) and RUHL (H.D.). 1964. Rapid scanning infrared gas chromatography instrument. *Anal. Chem.*, 36, 10, 1892-96.
- 2 - MAC CARTHY (A.I.), PALMER (J.K.), SHAW (P.C.) and ANDERSON (E.). 1963. Correlation of gas chromatography date with flavor profile of fresh banana fruit. *J. Food Sci.*, 28, 379-384.
- 3 - MAC CARTHY (A.I.), WYMAN (H.) and PALMER (J.K.). 1964. Gas chromatographic identification of banana fruit volatiles. *J. Gas. chromatogr.*, 2, 4, 121-124.
- 4 - ETTRE (L.S.). 1964. The Kovats retention index system. *Anal. Chem.*, 36, 8, 31-41.

TABLEAU 2 - Récapitulation des résultats.

Phase stationnaire	Poly- (propylène-glycol)			Ucon			Carbowax 1540						
	6,35 mm			6,35 mm			6,35 mm			3,17 mm		0,25 mm (c.capillai.)	
Chromatographe	C.G.10 Profit			C.G.10 Profit			C.G.10 Profit			Girdel		Perkin Elmer 900	
Constituants	n°pic	Q	S	n°pic	Q	S	n°pic	Q	S	n°pic	Q	n°pic	Q
<b>Alcools</b>													
méthylque	6	++	S				19	+		18	+	33	+
éthylque	7	+++	S	15	+++	S	20	+++	S	21	+++	40	+++
isopropyl												37	+
propylque	11	+	S	20	+++	S ?	25	+		30	+	59	++
isobutyl.	15	+++	S	23	+++	S	28	++	S	35	+++	68	+++
butylque	17	+++	S	25	+++	S ?	32	+		40	+++	80	+++
amyl. 2nd												75	+++
pentenol 3e												83	+
isoamyl.	20	+++	S	29	+++	S	35	+++	S	48	++	92	+++
amylque				32	+	S ?	37	+	S ?	52	+	100	+
hexyl. 2nd				30	++	S ?						93	+
hexylque				36	++	S ?	42	++	S	60	+		
octyl. 2nd												128	+
<b>Acide</b>													
acétique				38	+	S				63	+++		
<b>Aldéhydes-cétones</b>													
acétaldéhyde							6	++					
ald. butyr.				17	++							27	+++
2-Pentanone	12	++	S	20	+++	S	23	+++	S	24	++	49	+++
trans2hexenal				32	+	S ?							
<b>Esters - acétates</b>													
de méthyle	5	+		12	+		15	+	S			16	+
d'éthyle	7	+++	S	15	+++	S	18	+++	S	15	+++	27	+++
de propyle	12	++	S				22	+		23	+	42	++
d'isobutyle	16	+++	S	22	+++	S	24	+++	S	26	+++	48	+++
de butyle	19	++	S	24	++	S ?	27	+++	S	32	+++	61	+++
d'isoamyle	21	+++	S	28	+++	S	31	+++	S	38	+++	72	+++
d'amyle	25	++	S	30	++	S ?	34	+		43	+	82	+
d'hexyle				35	+		39	+		54	+	101	+
<b>- propionates</b>													
de méthyle												29	+
d'éthyle	10	+	S ?				21	+				40	+++
de propyle										29	+	54	+
de butyle	17	+++	S ?				32	+		39	+	76	+
d'isoamyle				31	+								
d'amyle				34	+							94	+
<b>- butyrates</b>													
d'éthyle	17	+++	S				25	+		28	++	52	++
de propyle	22	+					30	++	S ?	37	+++		
d'isobutyle				30	++	S ?	33	++	S	40	+++	79	+++
de butyle	27	+	S ?	33	+	S	36	+	S ?	49	++	90	+++
d'isoamyle	31	++	S	36	+	S	38	+++	S	53	+++	99	+++
d'amyle	32	+		38	+	S ?	41	+		57	+	110	+
d'hexyle				42	+		47	+		62	+		
<b>- isobutyrate</b>													
d'isobutyle												63	+
<b>- valérate</b>													
de butyle												110	

Rem. : le nombre de+ indique l'importance relative du pic  
 Abréviations : Q = quantité, S = spectre I.R..





5 - HULTIN (H.O.) and PROCTOR (B.E.). 1961.

Changes in some volatile constituents of the banana ripening, storage, and processing.

*Food Technol.*, 15, 440.

6 - ISSENBERG (Ph.) and WICK (E.L.). 1963.

Volatile components of bananas.

*Agr. Food Chem.*, 11, 1, 2-8.

7 - ISSENBERG (Ph.) and WICK (E.L.). 1966.

Volatile banana components.

*Div. Agr. Food Chem.*, New York, sep., abstr. n°12A.

8 - ISSENBERG (Ph.). 1969.

Mass spectrometry for flavor research.

*Food Technol.*, 123, nov., 1435-1442.

9 - KLEBER (C.). 1912.

The occurrence of amyl acetate in bananas.

*American Perfumer*, 7, 235.

10 - VON LOESECKE (H.W.). 1949.

Bananas.

*Interscience publishers, Inc.* New York, 189 p.

11 - MYERS (M.J.), ISSENBERG (Ph.) and WICK (E.L.). 1969.

Vapor analysis of the production by banana fruit of certain volatiles constituents.

*J. Food Sci.*, 34, 6, 504-508.

12 - PAILLARD (Nicole). 1965.

Analyse des produits volatils émis par les pommes.

*Fruits*, 20, 5, 189-197.

13 - PAILLARD (Nicole), PITOULIS (S.) et MATTEI (Antoinette). 1970.

Techniques de préparation et analyse de l'arôme de quelques fruits.

*Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 3, 6, 107-114.

14 - ROTHENBACH (F.) und EBERLEIN (L.). 1905.

Über das Vorkommen von Estern in den Früchten der Bananen.

*Deut. Essigind.*, 9, 81.

15 - STRACKENBROCK Karl (H.). 1961.

Untersuchungen über Apfelaromen.

*Dissertation, Rheinischen Friedrich Wilhms Universität, Bonn*, 63 p.

16 - TURCK (A.) and MESSER (P.J.). 1953.

Green lemon mold. Gaseous emanation products.

*J. Agr. Food Chem.*, 1, 264-268.

17 - WICK (E.L.), MAC CARTHY (A.I.), MYERS (M.), MURRAY (Ed.), NURSTEN (H.) and ISSENBERG (Ph.). 1966.

Flavors and biochemistry of volatile banana components.

in «*Flavor Chemistry*», *Amer. Chem. Soc. Public.*, Ed. Gould R.F., 241-259.

18 - WICK (E.L.), YAMANISHI (T.), KOBAYASHI (A.), VALENZUELA (S.) and ISSENBERG (Ph.). 1969.

Volatile constituents of banane (*M. cavendishii*, var. Poyo).

*J. Agr. Food Chem.*, 17, 4, 751-760.