

L'ARÔME DU JUS DE GRENADILLE

R. HUET*

L'ARÔME DU JUS DE GRENADILLE

R. HUET (IFAC)

Fruits, mai 1973, vol. 28, n°5, p. 395-401.

RESUME - Parmi les fruits tropicaux la grenadille, *Passiflora edulis* f. *edulis* et *Passiflora edulis* f. *flavicarpa*, se distingue par l'intensité de la coloration de son jus, une forte acidité et la puissance de son arôme. La composition de la fraction volatile du jus de grenadille a été étudiée par divers chercheurs dont on résume les publications. On présente les résultats d'analyses réalisées par l'auteur sur des jus ou essence de diverses provenances et ayant subi divers modes de stabilisation. La divergence entre les résultats est expliquée en partie par le choix des procédés de traitement et de distillation des jus. Les constituants susceptibles de contribuer plus particulièrement à l'originalité de l'arôme de grenadille sont passés en revue.

La grenadille est un fruit tropical, originaire du Brésil, également connu sous le nom de Passiflore, de Fruit de la Passion, ou de Maracuja. Les diverses dénominations s'appliquent à l'espèce botanique *Passiflora edulis* existant sous deux formes généralement cultivées : *Passiflora edulis* f. *edulis* ou grenadille pourpre et *Passiflora edulis* f. *flavicarpa* ou grenadille jaune. Les caractéristiques de ce fruit, son agronomie, sa composition chimique, la technologie de sa transformation en pulpes ou en jus, ont été décrites par J.S. PRUTHI (9), L. HAENDLER (3) et D.E. WHITTAKER (11).

Nous rappellerons les propriétés organoleptiques des jus de grenadille :

- coloration intense orangée ou orangée foncée suivant la variété
- forte acidité. H.T. CHAN et col. (2) ont étudié aux Hawaï la composition en acides non volatils des jus de grenadille. Il ressort de ces analyses que *P. flavicarpa* est à peu près cinq fois plus acide que l'orange et deux fois plus acide que *P. edulis* f. *edulis*.

* - avec l'assistance technique de Marie-Claude MURAIL et de C. HUBERT. BRIERRE.
Institut français de Recherches fruitières Outre-Mer (IFAC)
6, rue du Général Clergerie - 75116 PARIS.

- teneur élevée en pulpes, amidon, composés pectiques, qui élève la viscosité du jus et lui donne des qualités de velouté et de moelleux.
- odeur puissante, caractéristique et cependant composite, qualifiée par certains (7) de typiquement tropicale, rappelant cependant d'assez près l'odeur de pêche et d'abricot. La variété pourpre dégage une odeur encore plus prononcée et légèrement différente.

En raison de ces caractères, le jus de grenadille ne peut être offert tel quel à la consommation directe. Par contre, il convient remarquablement à la préparation de nectars, de cocktails. Il accompagne agréablement les salades de fruits. Sa consommation se développe peu à peu en Europe, principalement en Allemagne et en Suisse. Les importateurs estiment que la promotion de ce produit serait beaucoup plus aisée si les fournitures étaient plus suivies (1).

REVUE DE LA LITTÉRATURE

La première étude approfondie sur l'arôme du jus de grenadille a été réalisée de 1957 à 1960 par D.N. HIU et

P.S. SCHEUER de l'Université d'Honolulu (4).

Le jus frais dilué avec un volume d'eau identique est distillé partiellement dans un flash-évaporateur industriel muni d'un récupérateur d'arômes. Du distillat se sépare une couche huileuse à odeur caractéristique de jus. La fraction aqueuse est rectifiée dans une colonne à reflux, puis extraite à l'éther de pétrole. Après évaporation du solvant, on recueille une huile jaune. Dans une première expérience 556 kg de jus frais donnent 24,05 g de phase huileuse, soit 43 ppm. Une deuxième extraction à partir de 267 kg de jus fournit 6,20 g d'huile, soit 23 ppm.

L'extrait huileux est séparé en fractions par distillation sous pression réduite, par chromatographie sur colonne, sur papier et par chromatographie gazeuse. Cette technique en est alors à ses débuts et l'appareil fonctionne à température isotherme. Le détecteur est de type à conductivité thermique. L'identification des constituants isolés est réalisée par spectrographie UV et IR et les mesures quantitatives par chromatographie gaz-liquide en se servant de mélanges standard.

Les auteurs identifient de façon très rigoureuse quatre esters qui représentent à eux seuls 95 p. cent de l'extrait huileux (tableau 1).

Parmi les fractions isolées sur colonne, en trop faible quantité pour pouvoir être identifiées, certaines ont une odeur de rose, d'autres d'abricot ou de pêche.

En 1964, C.J. MULLER et col. (6) ont publié une étude sur l'analyse de la fraction volatile d'un vin de grenadille, *Passiflora flavicarpa*. Il est normal de rencontrer dans un vin des composés volatils formés par la fermentation, mais une attention particulière est portée à une fraction aromatique à odeur typique de grenadille. Cette fraction se révèle formée d'un mélange d'alcools, de carbonyles et d'esters que l'on identifie. Le mélange synthétique de composants identiques dégage une odeur fruitée et parfumée, mais nullement caractéristique de la grenadille. Les composés responsables du caractère de cet arôme demeurent inconnus. Par ailleurs, les auteurs ne retrouvent qu'à l'état de trace le caproate d'hexyle, ester trouvé par HIU et SCHEUER à la dose de 69-70 p. cent. Ils attribuent la disparition de ce composé à une hydrolyse induite par l'acidité du jus ou par la fermentation.

M. WINTER et R. KLOTI, de la Société FIRMENICH, ont publié en 1972 la première analyse très détaillée de la fraction volatile de *Passiflora flavicarpa* (10).

Les auteurs partent de 539 kg de jus, vraisemblablement pasteurisé, provenant des Hawaï. Ils obtiennent un distillat aqueux représentant 14-18 p. cent du jus et pratiquent une extraction liquide au chlorure d'éthyle. Après évaporation du solvant, ils obtiennent 6,55 g d'une huile aromatique jaune, soit 12 ppm. L'extrait huileux est séparé en fractions par chromatographie gaz-liquide préparative, par distillation fractionnée sous vide et par chromatographie sur gel de silice. Les composants des diverses fractions sont identifiés par couplage chromatographie gazeuse analytique et spectrographie de masse. 165 composants sont identifiés dont 14 représentent à eux seuls 80 p. cent de la

fraction neutre (tableau 1). Les quatre esters identifiés par HIU et SCHEUER ne représentent ici que 23,8 p. cent de la fraction neutre. Parmi les composés identifiés à l'état de trace, aucun ne se révèle comme spécifique de la grenadille.

En 1972 également, une étude des composés volatils de *Passiflora edulis* a été réalisée par H. PARLIMENT (7). 1.820 litres de jus sont distillés sous un vide de 35 Torr à 43,3°C dans un évaporateur CENTRITHERM. On obtient 46,70 litres de distillat aqueux, soit 3,12 p. cent de jus. Ce distillat obtenu sur les lieux de production en Nouvelle Guinée est envoyé à New-York pour analyse. Les composés volatils sont séparés de leur solution aqueuse par une extraction liquide-liquide avec de l'éther éthylique. L'éther évaporé, on recueille 5 ml d'huile jaune, soit 2,7 ppm de jus. Les composés sont séparés par chromatographie gazeuse et identifiés par spectromètre IR et de masse. Les mesures quantitatives sont établies d'après la surface des pics du chromatogramme.

L'auteur identifie de cette manière 17 composés dont 8, quantitativement les plus importants, sont portés sur le tableau 1.

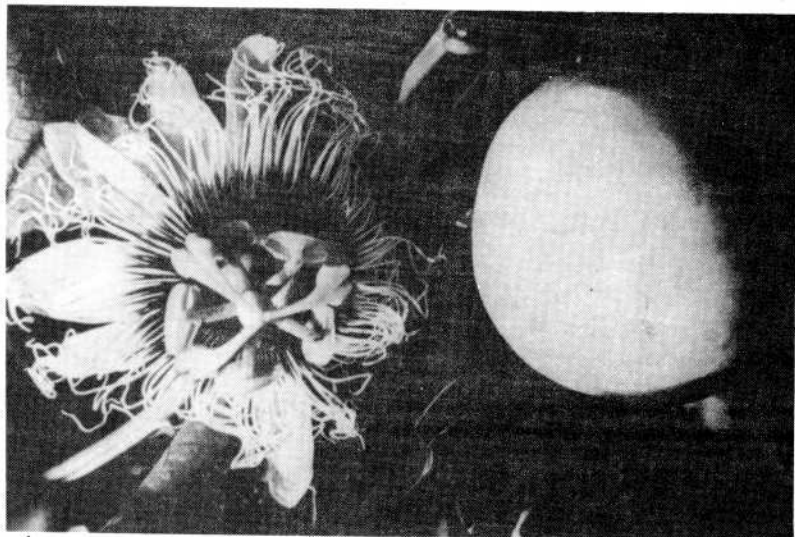
Les différences subtiles d'arôme entre *Passiflora edulis* et *Passiflora flavicarpa* seraient liées à l'inversion des proportions entre le butyrate d'éthyle et le caproate d'éthyle. PARLIMENT porte une attention particulière aux esters aromatiques et insaturés qui représentent 10 p. cent de l'extrait. La présence en concentration notable, supérieure à 6 p. cent, du butyrate de 2-heptyle et l'hexanoate de 2-heptyle, semblent en relation avec la particularité de l'arôme. Enfin, la beta-ionone, composé puissamment odorant, à la dose relativement considérable de 3 p. cent, joue sans aucun doute un rôle important dans l'arôme total. Cependant, aucun composé ne peut être qualifié de particulièrement responsable du caractère spécifique de l'arôme de grenadille.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

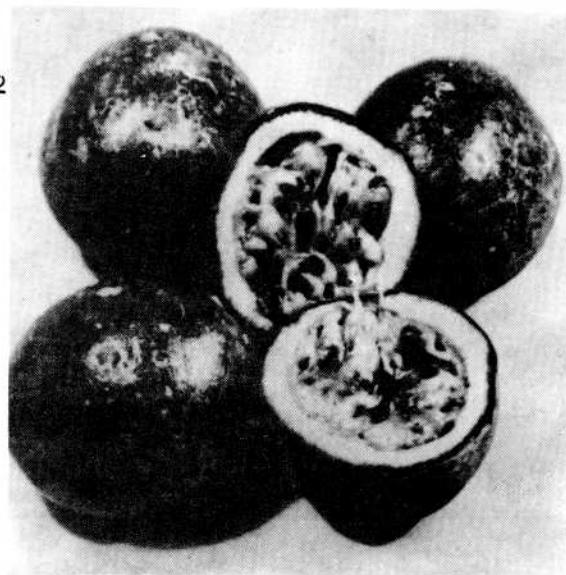
Notre propos n'est pas d'approfondir les recherches analytiques déjà poussées à un très haut niveau, mais de tenter une explication de la disparité des résultats obtenus par les divers auteurs cités, en analysant des jus de grenadilles ou des extraits de jus provenant de diverses sources.

Nous nous sommes procuré les échantillons suivants :

- Jus pasteurisé de *Passiflora flavicarpa*, emballé en boîtes de quatre litres, provenant d'une usine de Côte d'Ivoire.
- Jus frais de *Passiflora flavicarpa*, provenant de la Station de recherches de l'IFAC à Neufchâteau en Guadeloupe. Ce jus, congelé à -20°C en pain de 5 kg, est parvenu à notre laboratoire de Paris, par avion, en emballage de glace carbonique.
- Essence aqueuse de *Passiflora flavicarpa*, obtenue avec le récupérateur d'arôme d'un évaporateur TASTE, à Bebedouro (Sao Paulo) au Brésil. Ce récupérateur d'arôme est



1



2

Photo 1 - Fleurs de *Passiflora edulis flavicarpa*.

Photo 2 - Fruits de *Passiflora edulis f. edulis*.

Photo 3 - Plantation de grenadilles à la Station IFAC d'Azaguié en Côte d'Ivoire.

3



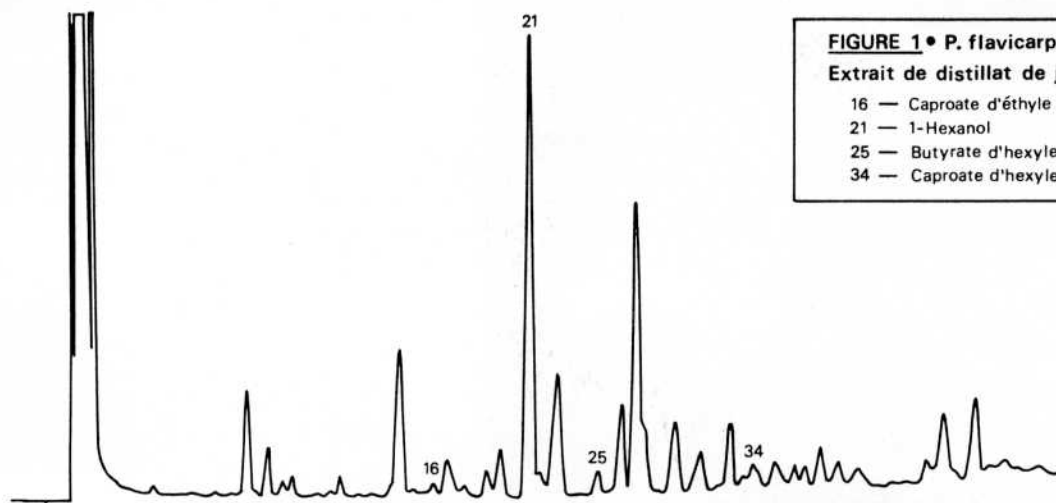


FIGURE 1 • P. flavicarpa, Côte d'Ivoire.
Extrait de distillat de jus pasteurisé.

- 16 — Caproate d'éthyle
- 21 — 1-Hexanol
- 25 — Butyrate d'hexyle
- 34 — Caproate d'hexyle

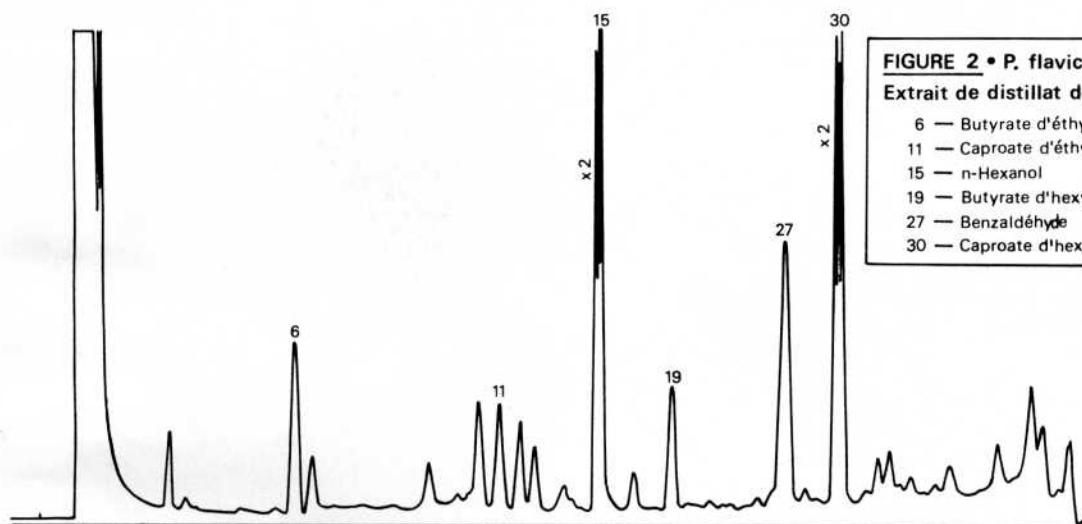


FIGURE 2 • P. flavicarpa, Guadeloupe.
Extrait de distillat de jus frais.

- 6 — Butyrate d'éthyle
- 11 — Caproate d'éthyle
- 15 — n-Hexanol
- 19 — Butyrate d'hexyle
- 27 — Benzaldéhyde
- 30 — Caproate d'hexyle

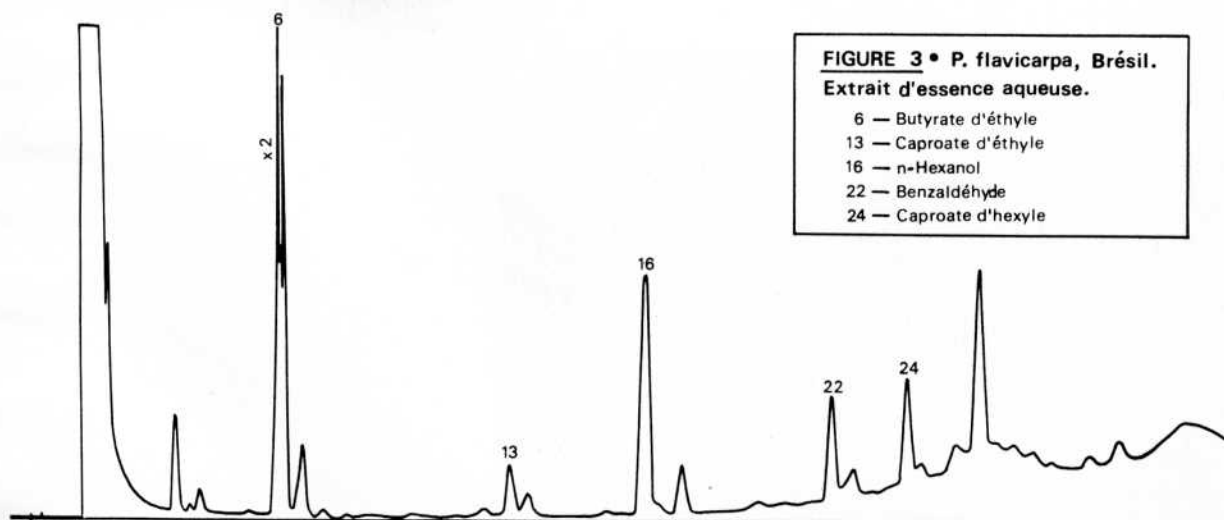


FIGURE 3 • P. flavicarpa, Brésil.
Extrait d'essence aqueuse.

- 6 — Butyrate d'éthyle
- 13 — Caproate d'éthyle
- 16 — n-Hexanol
- 22 — Benzaldéhyde
- 24 — Caproate d'hexyle

TABLEAU 1 - Constituants volatils du jus de grenadille.

Constituants	A	B	C	D	E	F
Isopentanol	1,06					
cis-3-hexen-1-ol	1,71				2,1	
1-hexanol	22,47	29,1	24,4	16,0	3,1	
Phénylméthanol	2,10					
1-octanol	1,52					
alpha-terpinéol	1,80					
Linalol	2,06					
Benzaldéhyde	18,59		11,6	6,3		
Cyclopentanone	1,91					
Acétate d'éthyle					4,3	
Butyrate d'éthyle	5,90		7,6	35,7	33,3	0,95-1,90
Caproate d'éthyle	15,76	0,4	4,5	3,3	12,3	11,00-8,50
Acétate d'hexyle					1,7	
Butyrate d'hexyle	1,33	1,4	5,3		6,0	13,40-14,40
Caproate d'hexyle	0,78	1,2	22,5	6,7	4,6	69,10-70,10

A - *Passiflora edulis* f. *flavicarpa* (Hawaï, extrait de distillat de jus pasteurisé) (10).

B - *Passiflora edulis* f. *flavicarpa* (Côte d'Ivoire, extrait de distillat de jus pasteurisé) (R. HUET, IFAC 1972).

C - *Passiflora edulis* f. *flavicarpa* (Guadeloupe, extrait de distillat de jus frais) (R. HUET, IFAC 1972).

D - *Passiflora edulis* f. *flavicarpa* (Brésil, extrait d'essence aqueuse) (R. HUET, IFAC 1972).

E - *Passiflora edulis* f. *edulis* (Nouvelle Guinée, extrait d'essence aqueuse) (7).

F - *Passiflora edulis* f. *flavicarpa* (Hawaï, extrait de distillat de jus frais) (4).

branché sur le premier étage du concentrateur qui évapore à peu près 7 p. cent du jus.

OBTENTION DES EXTRAITS :

Cinq litres de jus sont distillés sous vide dans un évaporateur en verre pyrex de type CYCLONE (figure 4) très semblable à celui qui a été décrit par PATTABHIRAMAN (8). Le thermosiphon est chauffé par un serpentin de vapeur. Une pompe à vide à palettes fait régner dans l'enceinte une pression de 20 Torr et la température d'évaporation est de 22°C. Après condensation partielle des vapeurs dans un réfrigérant, la majeure partie du distillat est recueillie dans un ballon plongé dans l'eau glacée. Une série de pièges, réfrigérés à -80°C par un mélange de glace carbonique dans l'acétone, récupère les vapeurs non condensées dans le ballon. On arrête la distillation après avoir évaporé 20 p. cent du jus.

Les composés organiques des distillats ou de l'essence aqueuse sont extraits par un mélange d'éther éthylique-pentane (1/2) pendant 48 heures dans un extracteur liquide-liquide en verre. Les solvants sont ensuite évaporés sous pression atmosphérique dans un évaporateur rotatif, à la température de 39°C. On arrête l'évaporation avant son terme et on ajuste les extraits à 2 g avec quelques gouttes de solvant.

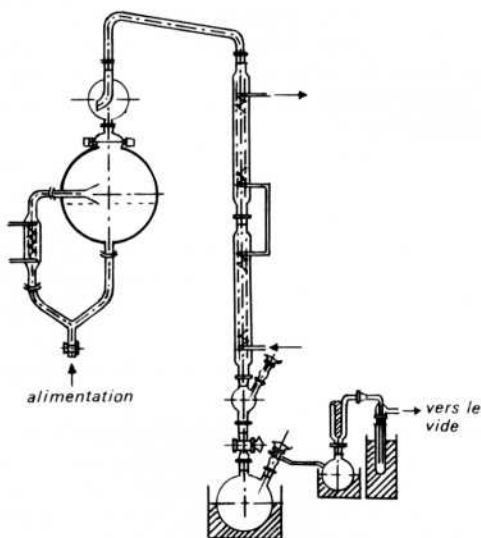


FIGURE 4 • Evaporateur Cyclone utilisé par T.R. Pattabhiraman et col. pour l'extraction et la récupération des arômes de mangue et de goyave.

ANALYSES.

Les extraits sont analysés par chromatographie gazeuse dans les conditions suivantes :

- colonne en acier inoxydable, longueur 3 m, diamètre extérieur 3,18 mm.
- remplissage - Carbowax 20 M à 10 p. cent (10 g+100 g) sur chromosorb W. HMDS.
- gaz vecteur : azote R., débit 20 ml/mn.
- détecteur : ionisateur de flamme.
- température du four : programmation linéaire de 60°C à 220°C, à raison de 5°C/mn.
- enregistrement sur papier avec enregistreur mécanique. Vitesse de déroulement du papier : 1,24 cm/mn.
- injection : 2,0 microlitres.
- quantité relativement importante exigée par l'excès de solvant dans l'extrait.
- identification par la mesure des indices de Kovats et par enrichissement avec des composés purs.
- mesure quantitative exprimée en hauteurs de pics p. cent de la somme totale des hauteurs.
- résultats (tableau 1).

DISCUSSION

Les composés majeurs, en proportion supérieure à 1 p. cent, que nous citons dans le tableau, ne sont pas obligatoirement ceux qui participent le plus à l'arôme du jus de fruit. Mais l'examen de leurs proportions relatives sert de base à une discussion sur l'origine des extraits.

HIU et SCHEUER (4) ont établi de façon apparemment indiscutable que le caproate d'hexyle représente 70 p. cent de la fraction volatile du jus. Cette proportion n'a pas été confirmée par les autres chercheurs et le chiffre qui s'en rapproche le plus est celui que nous avons obtenu sur un extrait isolé du jus frais : 22,5 p. cent. MULLER et col. (6) se sont inquiétés de cette disparité et ont émis l'hypothèse d'une hydrolyse de l'ester par le jus acide. On remarque que HIU et SCHEUER sont les seuls des auteurs cités qui aient travaillé sur le lieu de production. La durée d'une hydrolyse éventuelle a été très réduite. Il ne faut pas éliminer cependant l'hypothèse de variations dans la teneur en caproate d'éthyle suivant les conditions écologiques ou suivant le stade de maturité du fruit.

La variété pourpre analysée par PARLIMENT contient 33,3 p. cent de butyrate d'éthyle et 4,6 p. cent de caproate d'hexyle, à l'inverse des résultats de HIU et SCHEUER établis à partir de *Passiflora flavicarpa*. PARLIMENT (7) voit dans cette différence une particularité de *Passiflora edulis*. Avant de souscrire totalement à cette opinion, il faut considérer le mode d'extraction des composés volatils. On remarque que l'essence aqueuse obtenue par le récupérateur d'arôme de l'évaporateur TASTE contient également une quantité prépondérante de butyrate d'éthyle. Les deux distillats, celui qui a été obtenu avec l'évaporateur CEN-

TRITHERM, et sur lequel a travaillé PARLIMENT et celui qui provient de l'évaporateur TASTE, représentent respectivement 3, 12 et 7 p. cent du jus. Le taux d'évaporation nous paraît insuffisant et il semble à notre avis responsable de la prépondérance de composés légers dans les distillats obtenus. De plus, le bon fonctionnement des évaporateurs industriels, CENTRITHERM ou TASTE, exige un déulpage préalable, au moins partiel, du jus. Les composés volatils les plus lourds et liposolubles sont fixés sur cette pulpe. Or, il semble bien que ce soit parmi ces composés lourds, existant le plus souvent en très faible quantité, que se trouvent les responsables de l'arôme typique de la grenadille. Le distillat que nous recueillons dans le ballon, maintenu à 0°C ± 2°C de notre récupérateur, possède bien l'arôme de grenadille. Par contre, les composés légers retenus dans les pièges à -80°C exhalent une odeur fruitée intense, mais non typique. Ce sont principalement les butyrates d'éthyle et d'hexyle.

Parmi les composés volatils à point d'ébullition élevé, liposolubles existant en faible quantité, identifiés par WINTER et KLOTI et par PARLIMENT, il en est certains à odeur particulièrement caractéristique qui sont susceptibles de faire partie du complexe aromatique typique de la grenadille. Nous citerons :

- le benzaldéhyde et la vanilline, souvent utilisés dans les arômes artificiels de type «tutti frutti».
- les delta-octalactone, gamma-nonolactone et gamma-décalactone, reconnues par JENNINGS (5) comme significatives de l'arôme de pêche. HIU et SCHEUER ont déjà signalé que certaines fractions de l'arôme de grenadille, qu'ils n'ont pas identifiées, dégagent une odeur de pêche et d'abricot. Cette nuance est facilement reconnaissable, à notre avis, dans l'arôme du jus.
- la beta-ionone, à laquelle PARLIMENT a porté une attention particulière. Il est d'ailleurs remarquable que ce composé, dont le point d'ébullition est de 239°C, existe à la proportion de 3,2 p. cent dans le distillat analysé par cet auteur. Distillat, qui rappelons-le, ne représente que 3,17 p. cent du jus. La beta-ionone, détectable par l'odorat à très faible concentration, rentre souvent dans les compositions artificielles d'arôme de framboise, d'ananas.
- l'eugénol, le guaïacol et le chavicol, phénols à point d'ébullition élevé, d'odeur sèche médicinale, qui, en très faible concentration peuvent apporter des notes particulières.

Tous les auteurs cités s'accordent sur la conclusion suivante :

Il n'a pas été décelé de composé volatil responsable à lui seul de l'originalité de l'arôme. Il semble bien que l'on se trouve en présence d'un mélange dans lequel certains composants, en proportions harmonieuses, sont responsables collectivement de l'arôme typique de la grenadille.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Centre du Commerce extérieur, CNUCED-GATT.
Le marché de certaines préparations de fruits exotiques.
Genève, 1971.
- 2 - CHAN (H.T.) jr., CHANG (T.S.K.) and CHENCHIN (E.).
Nonvolatile acids of Passion Fruit juice.
J. Agr. Food Chem., vol. 20, n°1, 1972.
- 3 - HAENDLER (L.).
La passiflore.
Fruits, vol. 20, n°5, 1965.
- 4 - HIU (D.N.) and SCHEUER (P.J.).
The volatile constituents of Passion Fruit juice.
J. Food Science, vol. 26, p. 557, 1961.
- 5 - JENNINGS (W.G.).
Journée d'étude sur les arômes alimentaires.
APRIA, Paris, 11 juin 1971.
- 6 - MULLER (C.J.), KEPNER (R.E.) and WEBB (A.D.).
Some volatile constituents of Passion Fruit wine.
J. food Science, vol. 29, p. 569, 1964.
- 7 - PARLIMENT (T.H.).
Some volatile constituents of Passion Fruit.
J. Agr. Food Chem., vol. 20, n°5, p. 1043-1045, 1972.
- 8 - PATTABHIRAMAN (T.R.), SASTRY (L.V.L.) and ABRAHAM (E.O.).
Preparation of odour concentrates and identification of odour ingredients in mango and guava.
Part 1 : P. and EOR, p. 733-736, 1968
Part 2 : P. and EOR, p. 233-238, 1969.
- 9 - PRUTHI (J.S.).
Food Sci. Mysore, vol. 8, n°11, p. 396, 1959.
- 10 - WINTER (M.) and KLOTI (R.).
Über das Aroma der gelben Passionsfrucht.
Helv. Chim. Acta, vol. 55, n°6, p. 1916-1921, 1972.
- 11 - WHITTAKER (D.E.).
Passion Fruit. Agronomy, processing and marketing.
Tropical Science, vol. XIV, n°1, 1972.

