

## Les XI<sup>ème</sup> journées de l'aromatisation Grenoble, 12 et 13 octobre 1979.

R. HUET\*

Cette année, le Centre européen de Recherche sur l'Aratisation, animé par Mme le Professeur VERAÏN et MM. les Professeurs TRASNEL et ROUZET, a proposé à l'occasion de ses deux journées annuelles consacrées à la formation, deux sujets de formats très différents : l'un relativement ponctuel : vanille et vanilline ; l'autre beaucoup plus vaste : les colorants dans l'alimentation et dans les médicaments. Il y avait ainsi de quoi satisfaire, avec le premier, les spécialistes à la recherche de données exactes et précises et avec le second un auditoire plus large désireux de faire le point sur une question d'aspect général.

### La vanille naturelle - R. BERGERON (SEBALCE)

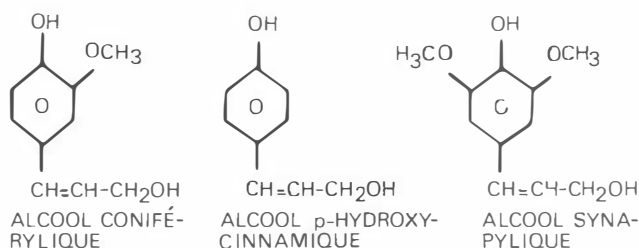
Exposé complet sur la botanique, l'histoire, la culture et la technologie de la vanille. Cette orchidée mexicaine se caractérise par son exigence vis-à-vis du climat et du sol. La nutrition de la plante se fait par symbiose avec un champignon mycorhizé. La pollinisation ne peut se réaliser que par l'intervention d'un insecte ou mieux, de l'homme, et le fruit parvenu à sa taille définitive met encore sept à huit mois pour atteindre une maturité convenable. Totalement inodore, il ne développe son parfum caractéristique qu'après un traitement précis et délicat qui induit les interréactions entre les différents composants de la gousse, cires, sucres, matières grasses, tannins, gommes et résines, et provoque une fermentation libérant les arômes de leurs précurseurs inodores. La vanille est un produit recherché dont le prix de 400 F/kg peut retenir l'attention. Une plantation bien conduite donne une récolte annuelle de 4 à 5 tonnes/hectare.

Nous ajouterons que des travaux de sélection conduits à Madagascar par un de nos Instituts (IRAT) avaient donné d'excellents résultats. Des taux de 6 à 7 p. 100 en vanilline auraient été obtenus. Il serait souhaitable de reprendre ces recherches que l'orientation du marché justifie amplement.

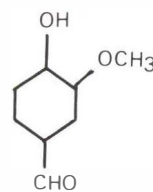
### La vanilline de synthèse - DELPLACE (Rhône Poulenc)

Identifiée à l'éther méthylique 3 de l'aldéhyde protocatéchique, la vanilline est préparée depuis 1928 par la synthèse de KIRSHNER à partir de la lignine. Ce polymère d'alcools-phénols à la structure encore mal définie est solubilisé par cuisson du bois dans une liqueur bisulfiteuse. On obtient ainsi une solution à 10 p. 100 de lignine.

### Unités monomères de la lignine

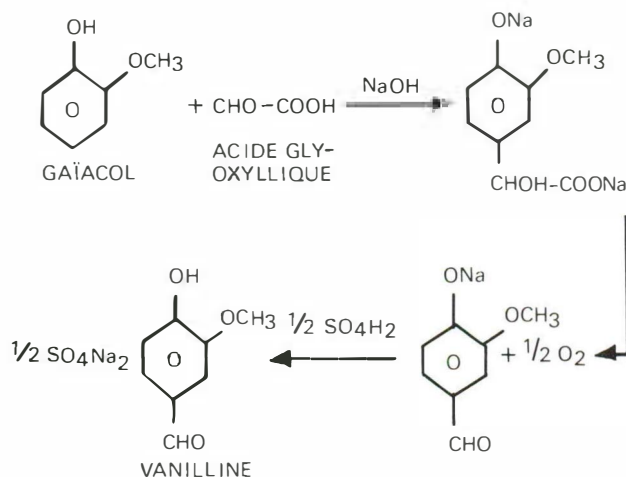


Par oxydation on obtient la vanilline :



Récemment, la firme Rhône-Poulenc a développé un procédé plus économique nécessitant beaucoup moins d'énergie. Le point de départ est le gaïacol isolé du pétrole. La synthèse s'effectue suivant le schéma suivant :

\* - I.R.F.A. - B.P. 5035 - 34032 MONTPELLIER CEDEX



La vanilline ainsi produite est offerte sur le marché à un prix de 60 F/kg. 2.000 tonnes sont vendues par an alors que le marché mondial est de 7.500 tonnes.

#### La vanilline chez les végétaux - L. PEYRON (Lautiers Fils)

La vanilline est assez répandue dans le monde végétal. L'auteur dénombre plus de soixante végétaux en contenant, sans que l'on puisse l'attribuer préférentiellement à une telle famille, ou espèce. Mais seul le vanillier en contient des proportions notables. L'auteur a recherché les sources de vanilline dont l'écart des rapports isotopiques  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  est voisin de celui de la vanille. En fait, cet écart est lié au type de métabolisme du végétal. Les connaissances dans ce domaine sont encore trop limitées pour pouvoir répondre de façon complète à cette question.

#### Le contrôle de la qualité des vanilles - COURCELLES et REY (Laboratoire de la qualité au Ministère de l'Agriculture).

Mme REY a exposé les techniques analytiques de contrôle telles qu'elles sont pratiquées au laboratoire de la Direction de la Qualité : techniques classiques de teneur en eau, de taux de vanilline dans les gousses, «cuts» ou poudres, par la technique spectrale AO AC. L'origine de l'échantillon et l'adjonction de produits de substitution sont détectées par la mesure du rapport vanilline/parahydroxybenzaldéhyde (PHB) et par profil chromatographique en phase gazeuse.

Une technique de chromatographie en couche mince a été développée qui permet la mesure sur une seule et même plaque des aldéhydes, des acides alcools et de l'alcool anisique, alors que la méthode AFNOR exige trois plaques.

BRICOUT a fait appel à la méthode de différenciation isotopique pour détecter les adultérations de la vanille naturelle. Pour la vanilline isolée de la vanille, l'écart du rapport :

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ échantillon} - ^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ étalon}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ étalon}} \times 1.000$$

est de l'ordre de -22. Il est significativement différent de l'écart que l'on trouve dans les vanillines synthétiques. L'étude du métabolisme crassulacéen (assimilation chlorophyllienne nocturne) permet d'expliquer la valeur de l'écart  $\delta^{13}\text{C}$ .

#### Actualités du problème «colorants» - Professeur VERAÏN (Grenoble)

Il convient de distinguer les colorants alimentaires et pharmaceutiques. Les premiers ont pour principale fonction d'apporter un attrait supplémentaire au produit proposé ; les seconds servent essentiellement de marqueurs lors de la fabrication, puis de la dispensation pour assurer la sécurité.

Les colorants utilisés sont tous inscrits sur des listes positives garantissant leur innocuité dans les limites du dosage autorisé. Le fait que certains d'entre eux comme la tartrazine soient l'objet d'intolérance de la part de quelques sujets sensibilisés, ne doit pas provoquer leur écart des listes. L'opinion publique mal informée par les «masse media» agit à contre sens de ses intérêts.

Mme VERAÏN attire également l'attention sur la pureté des colorants et sur leur stabilité, primordiale en usage pharmaceutique, la durée d'entreposage d'un médicament pouvant être de cinq ans. Cette remarque est particulièrement destinée aux colorants naturels, souvent instables.

#### Les colorants d'origine naturelle - Professeur ROUZET, Nantes.

Les colorants naturels sont classés ici d'après leur couleur. Tous les détails de cette liste sont particulièrement intéressants et il est difficile de résumer cette très riche conférence. Citons :

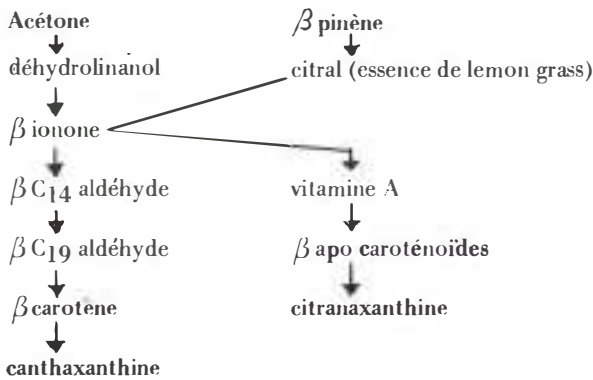
- les colorants verts des chlorophylles A et B, sous forme de poudre cuprique, sodique ou en dispersion huileuse.
- les colorants jaunes avec les poudres ou oléorésines de paprika riches en caroténoïdes, de curcuma coloré par la curcumine, de safran, aromatique et coloré par la crocétine, de rocou dont le colorant est un autre caroténoïde, la bixine ; la cantaxanthine répandue très généralement dans les champignons, les crustacés, les plumes de flamants roses et ... dans les pilules à bronzer ; les extraits d'orange ou de carottes ; l'huile de carthame contenant un colorant jaune, la carthamine, et un colorant rouge, la carthamone dérivé du précédent par oxydation enzymatique. Citons enfin les caramels, issus du traitement par la chaleur des glucides : sucres, amidons, dérivés du maïs en présence d'acide ou d'ammoniaque.
- les colorants rouges naturels sont aussi très nombreux. Mentionnons pour mémoire la pourpre des anciens issue

de *Purpurea murex* et parlons des anthocyanes présents sous forme d'hétérosides dans le raisin (oenocyanine), la myrtille, le cassis, l'*Hibiscus sabdarifa* (roselle), le rouge de betterave, l'orseille bien connue des chimistes sous le nom totalement injustifié de teinture de tournesol, la teinture de cochenille et enfin l'orcanette.

Les caroténoïdes - FARGES - BRUNIE (AEC).

Cinq caroténoïdes sont actuellement synthétisés à l'échelle industrielle. Ce sont le  $\beta$ carotène, le  $\beta$ apo 8' caroténal, le  $\beta$  apo 8' caroténoate d'éthyle, la citranaxanthine et la canthaxanthine. Ces composés trouvent un large emploi dans l'alimentation humaine, beurres ( $\beta$ carotène), entremets, pâtisserie, mais aussi et surtout dans les aliments pour bétail : coloration de la chair de poulet ou des jaunes d'oeuf ( $\beta$ apo 8' caroténoate d'éthyle).

Leur synthèse peut se faire suivant la double route suivante : soit à partir de l'acétone, soit à partir du  $\beta$ pinène.



On trouve ces colorants dans le commerce sous forme de suspension huileuse à la concentration de 20 p. 100 dans l'huile d'arachide ou sous forme de poudre à 10 p. 100 sur un support de gélatine, sucre et amidon stabilisés, destinée aux dispersions aqueuses.

Innocuité et posologie des colorants - Pr. KIGER (Val de Grâce).

L'utilisation des colorants en pharmacie est un fait relativement récent lié à la disparition de la préparation officinale et au développement de l'industrie pharmaceutique. La nécessité du marquage et de l'identification a conduit à l'adoption de colorants suffisamment stables pendant la durée de vie accrue des médicaments. Les doses acceptables journalières sont indiquées par les colorants admis à titre définitif et à titre temporaire. Les recherches d'innocuité se

poursuivent dans le cadre du Comité mixte FAO/OMS et dans celui de la CEE à Bruxelles. Actuellement quinze colorants de synthèse sont inscrits à la pharmacopée française. Certains sont discutés, comme la tartrazine. Les informations à ce sujet sont déformées par certains journalistes. Quelques cas de sensibilisation ne doivent pas conduire à l'abandon de ce colorant utile et inoffensif pour l'immense majorité des consommateurs. Il en est de même des attaques menées contre l'érythrosine et les oxydes de fer : elles ne sont pas davantage fondées. Cependant il importe de respecter et de faire respecter les limites quantitatives préconisées par les textes.

Evolution de la législation des colorants - Mlle ARTIGES (Ministère de la Santé).

Les listes de colorants inscrits au codex ont été révisées en 1976 et les monographies comprenant les méthodes de dosage ont été établies.

En 1978, la riboflavine, vitamine B2 et colorant jaune, a été réintroduite. Par contre, la cochenille, l'acide carminique et le carmin ont été supprimés ; les données toxicologiques ayant été jugées insuffisantes. Le vert brillant S a également été supprimé, mais le bleu brillant FCS a été conservé au codex bien qu'il ne soit pas inscrit sur la liste positive de la CEE. Une proposition de radiation au 1er juillet 1981 du jaune 2G a été déposée. Une recommandation a été faite au syndicat des fabricants de produits pharmaceutiques concernant le bon usage des colorants dans les médicaments.

Cette suite d'exposés s'est terminée par une table ronde à laquelle ont participé plus spécialement Mlle ARTIGES, M. VEZINET, représentant le Syndicat des Fabricants de Produits pharmaceutiques et M. le Professeur PUECH de la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

Mlle ARTIGES a insisté sur la nécessité, à son avis, de recommandations sur l'usage des colorants. Il serait bon d'informer l'utilisateur sur la formulation complète du médicament, y compris le colorant. M. le Professeur PELLERIN croit nécessaire de fixer une teneur limite de colorant par dose médicamenteuse. M. VEZINET, au nom des fabricants, estime que la profession s'interroge sur une réglementation trop complexe et déclare que les industriels de la pharmacie s'orientent vers la fabrication de médicaments sans colorant, la profession disposant d'autres moyens pour éviter les méprises en cours de fabrication.

De nombreux pharmaciens s'insurgent contre cette option l'estimant dangereuse pour les malades, principalement en milieu hospitalier.

