

LES ARÔMES DES FRUITS
TROPICAUX

Jean CROUZET

Pr. Honoraire Université de Montpellier 2

Mama SAKHO

ESP-Université Cheikh Anta Diop Dakar

Etalage de fruits tropicaux



Les fruits étudiés

Le litchi (*Litchi sinensis*)

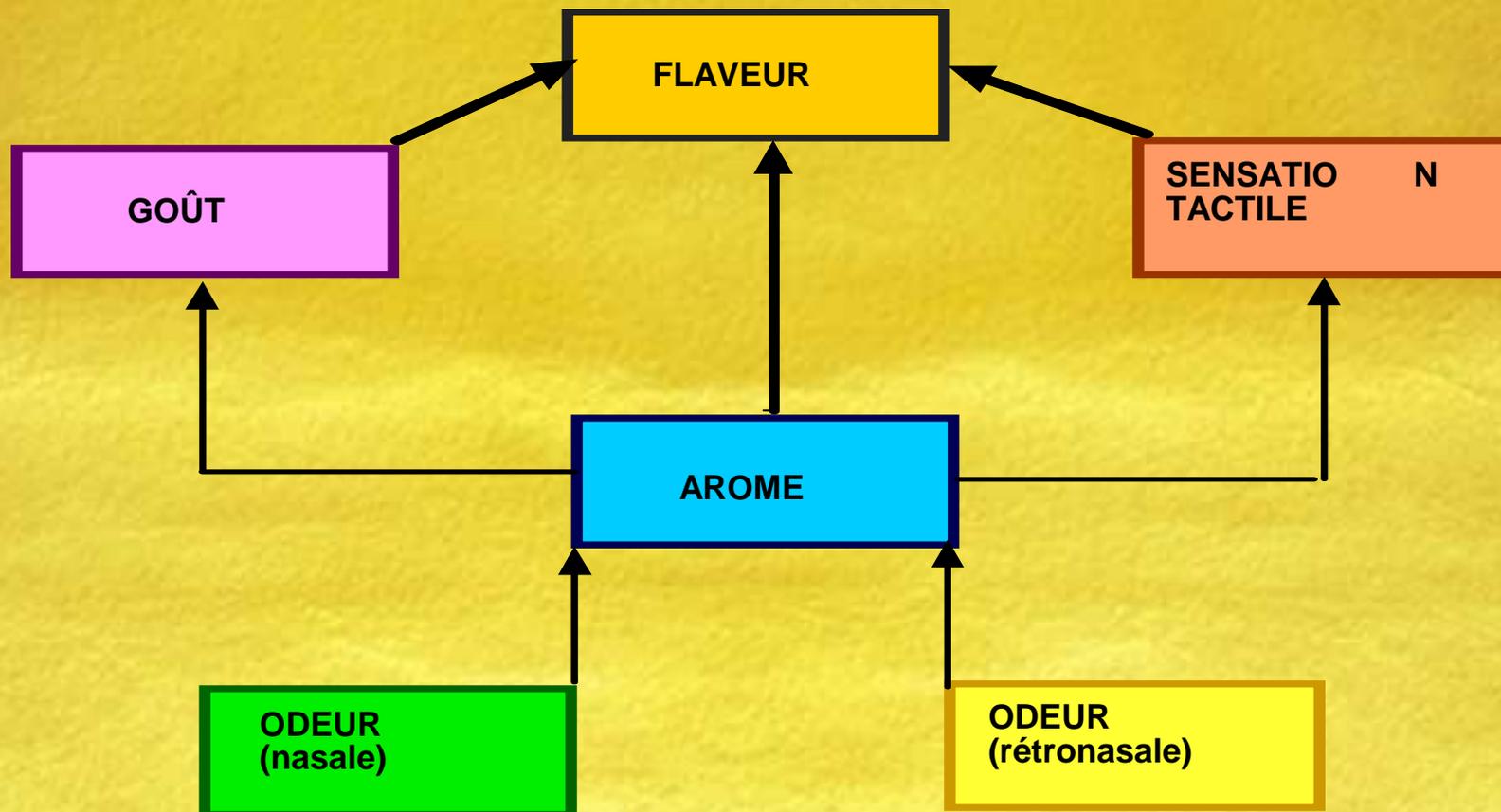
La mangue (*Mangifera indica*)

Les annones

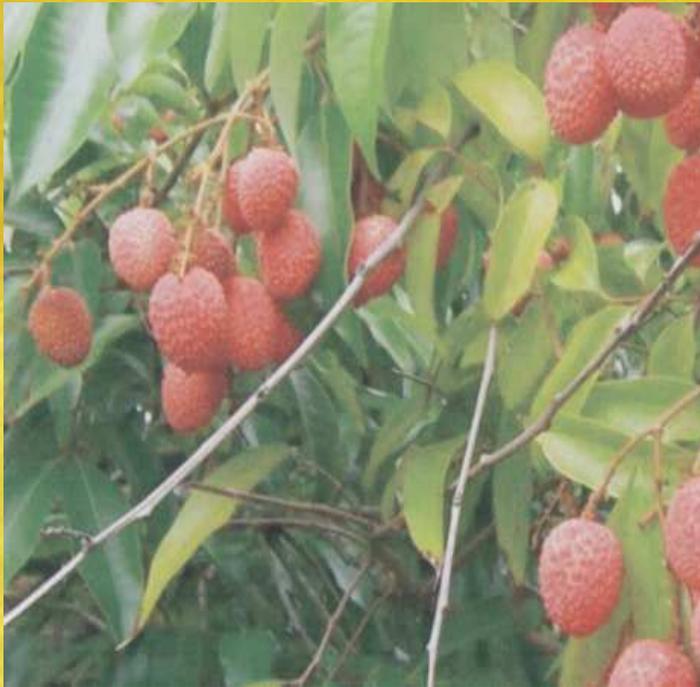
Le corossol (*Annona muricata*)

Le chérimole (*Annona cherimolia*)

Définitions du goût, de l'arôme et de la flaveur



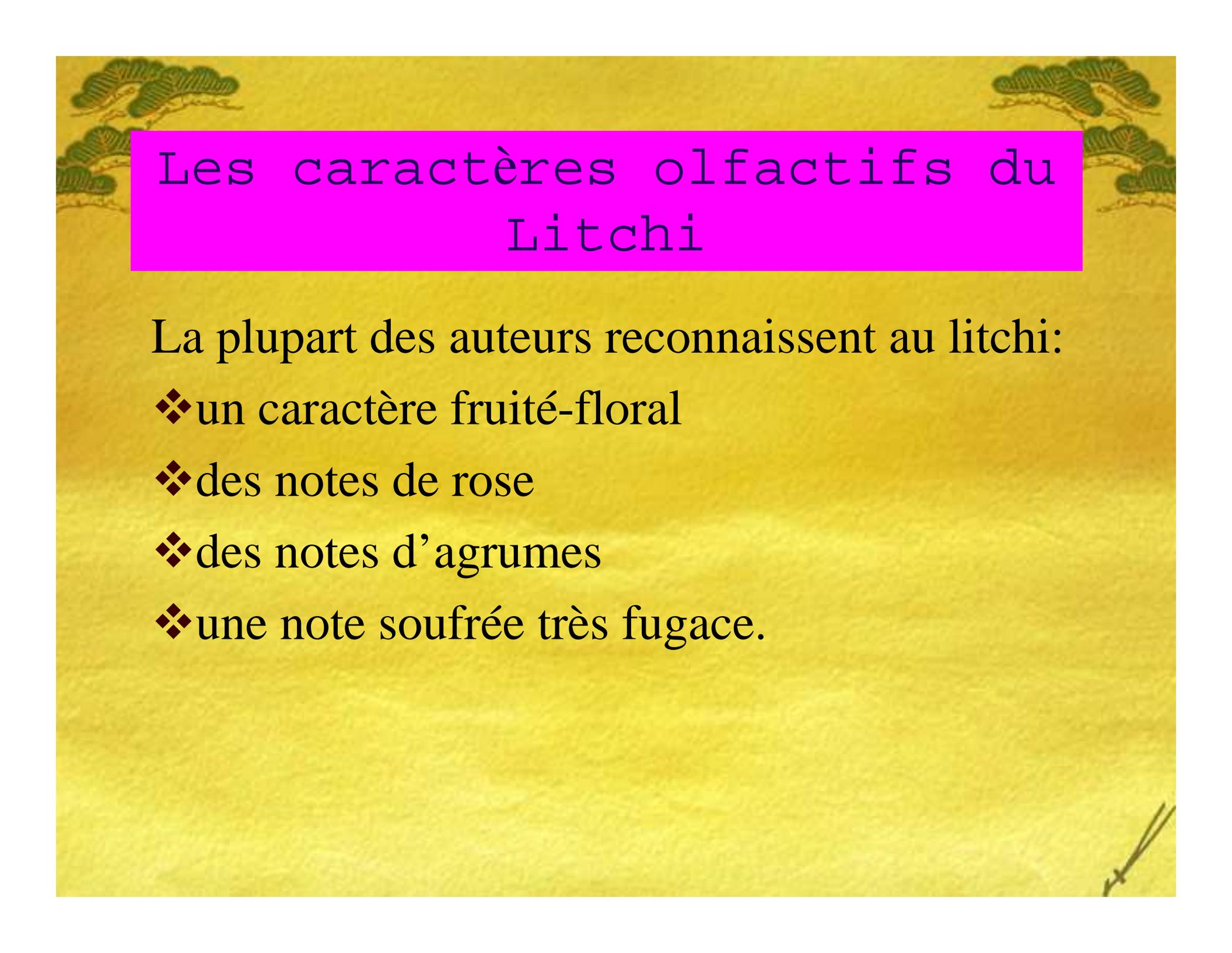
Le Litchi (*Litchi sinensis*)



Litchi, Sapindaceae, origine Chine, introduit en Inde, Madagascar, Réunion, Maurice.....

Fruits en grappes, enveloppe coriace rose-rouge, partie comestible = arille, blanc vitreux, noyau noir

Fruits frais ou sirop, boissons, sorbets, confitures

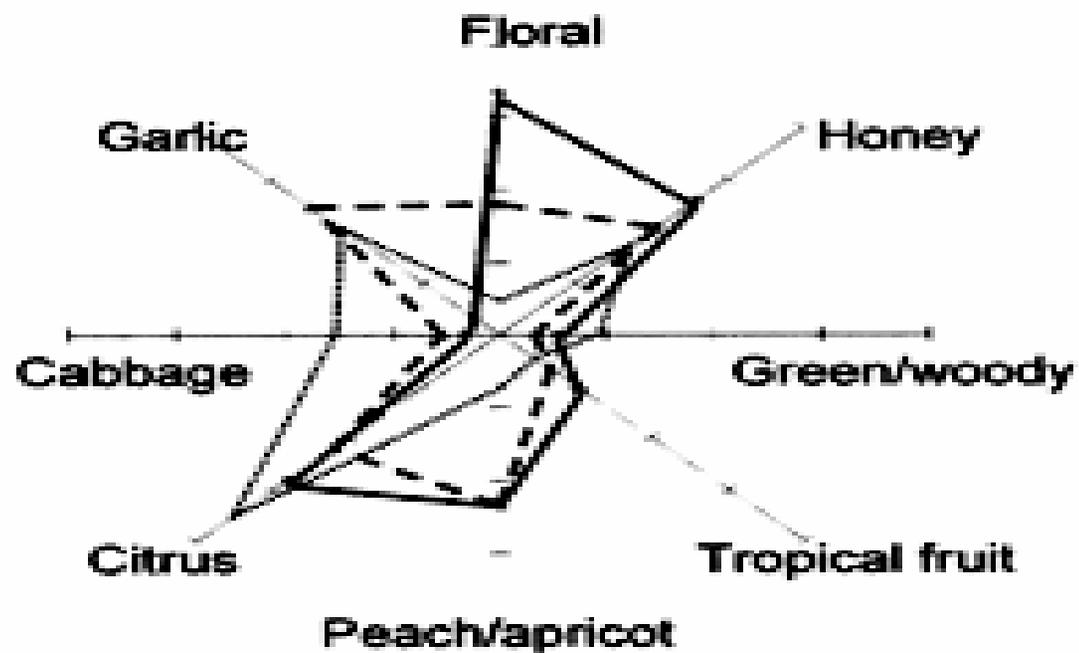


Les caractères olfactifs du Litchi

La plupart des auteurs reconnaissent au litchi:

- ❖ un caractère fruité-floral
- ❖ des notes de rose
- ❖ des notes d'agrumes
- ❖ une note soufrée très fugace.

Analyse sensorielle descriptive pour 3 variétés de Litchi



Extraction

Extraction:

- ❖ distillation sous vide parfois combinée avec une extraction par solvants,
- ❖ extraction par solvants, Fréon 113 et acétate d'éthyle,
- ❖ extraction en phase solide XAD2, DVD/Carboxen/PDMS,
- ❖ analyse de l'espace de tête après concentration sur charbon activé ou sur polymère.

Séparation et Identification

Séparation par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire de verre, puis de silice.

Identification:

- ❖ spectrométrie de masse en impact électronique ou en ionisation chimique,
- ❖ Infra Rouge à transformée de Fourier (HRGC-FTIR).
- ❖ détecteurs spécifiques des produits soufrés.



Composés identifiés à l'aide des méthodes instrumentales

Note fruitée-florale, agrume: limonène, géranial, néral, oxyde de rose, nonanal, décanal, citronellol et géraniol

Caractère floral: 2-phényléthanol et ses dérivés, éthers méthylique de cyclohexanol, d'hexanol, d'alcool benzylique, de citronellol et de nérol.

Présence de composés soufrés:
benzothiazole?

Chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie (GC-O)

Utilisation d'un détecteur électrochimique et d'un détecteur humain, poste de reniflage.

Description des odeurs.

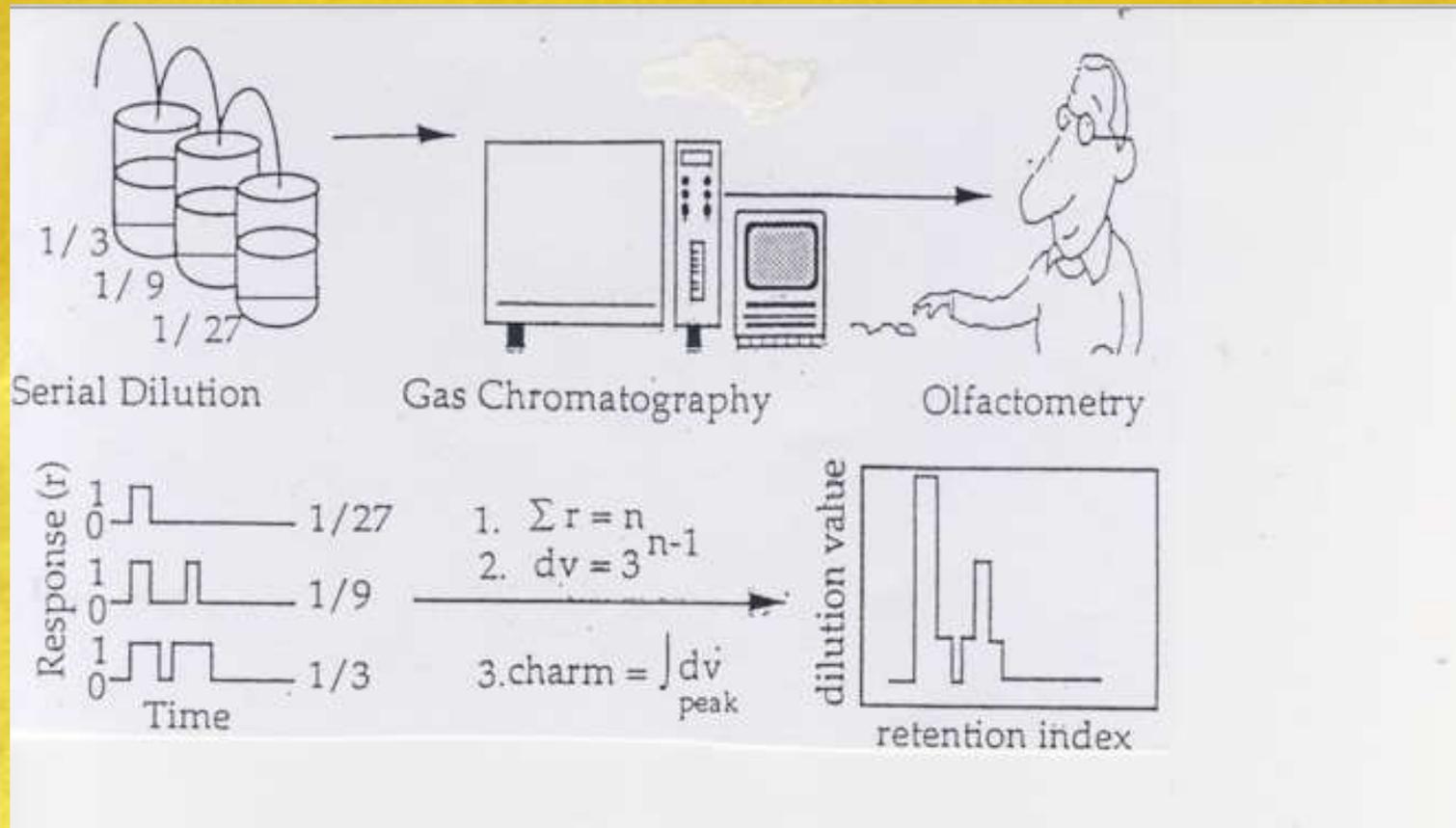
P.K.C.Ong et T. Acree. J.Agric. Food Chem., 1998, 46, 2282-2286

K. Mahattanatawee, P.R. Perez-Cacho, T. Davenport et R.Rouseff. J.Agric. Food Chem., 2007,55, 1939-1944.

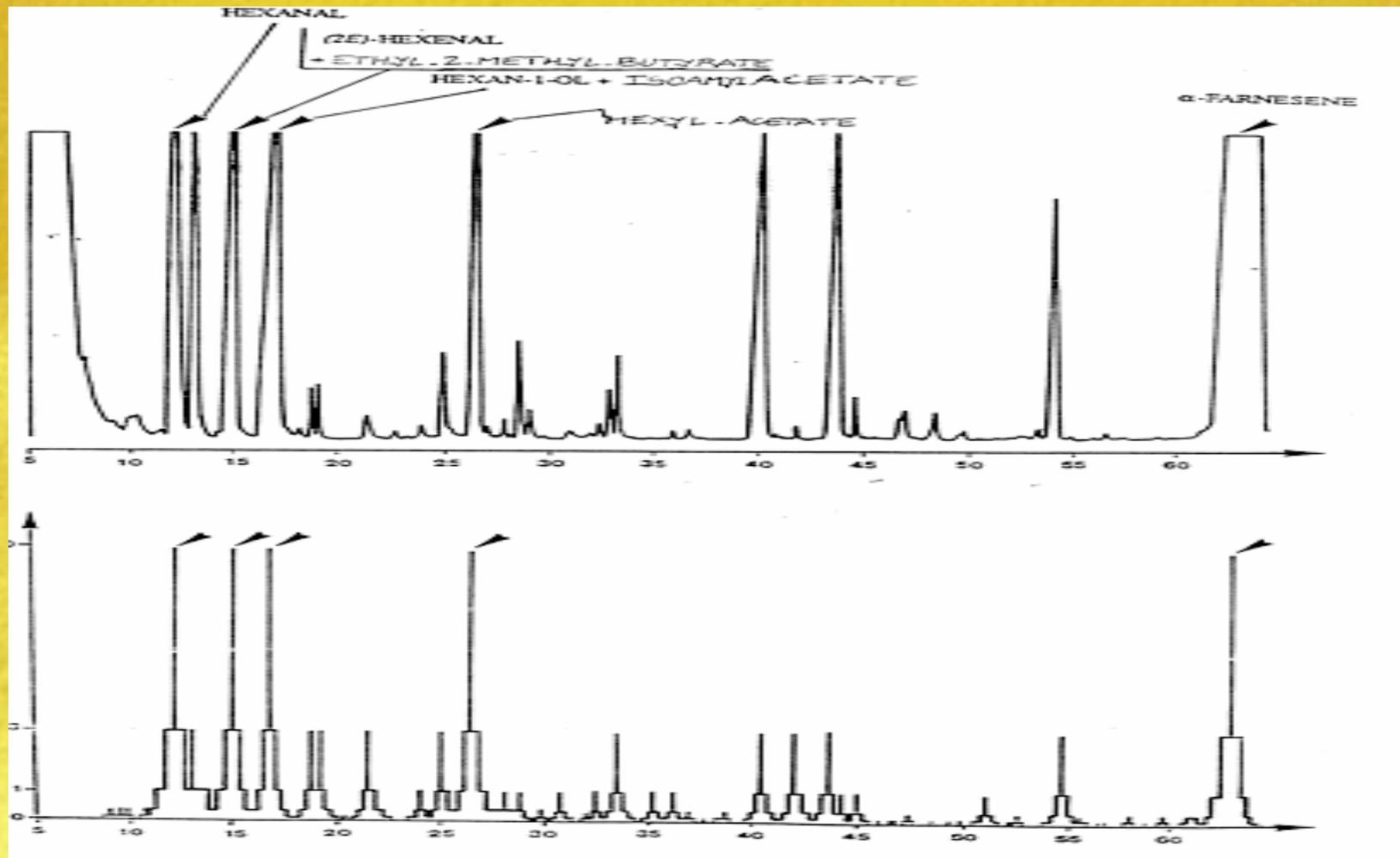
Méthode CHARM

- Computerized Hedonic Response Measur^t
- Quantifier la réponse humaine à une odeur perçue
- Perception d'une odeur----> signal pendant toute la durée de la perception---->signaux carrés $f(t)$
- Opération répétée pour plusieurs dilutions avec un facteur F constant jusqu'il n'y ait plus de perception d'odeur
- Signaux d'autant plus étroits que la dilution est grande

Principe de la méthode CHARM

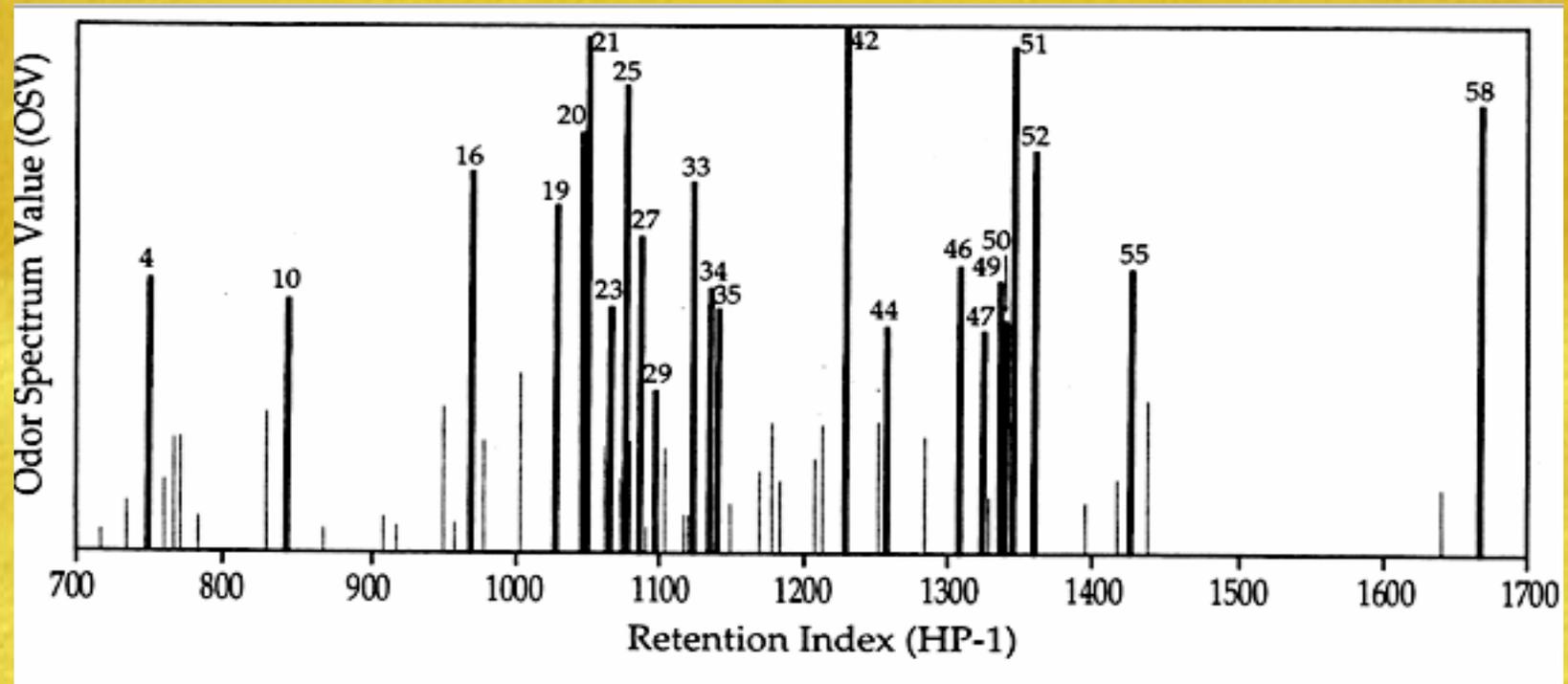


Chromatogrammes FID et CHARM d'un extrait de purée de pomme



Spectre d'odeur du fruit de litchi

(Ong et Acree, 1998)



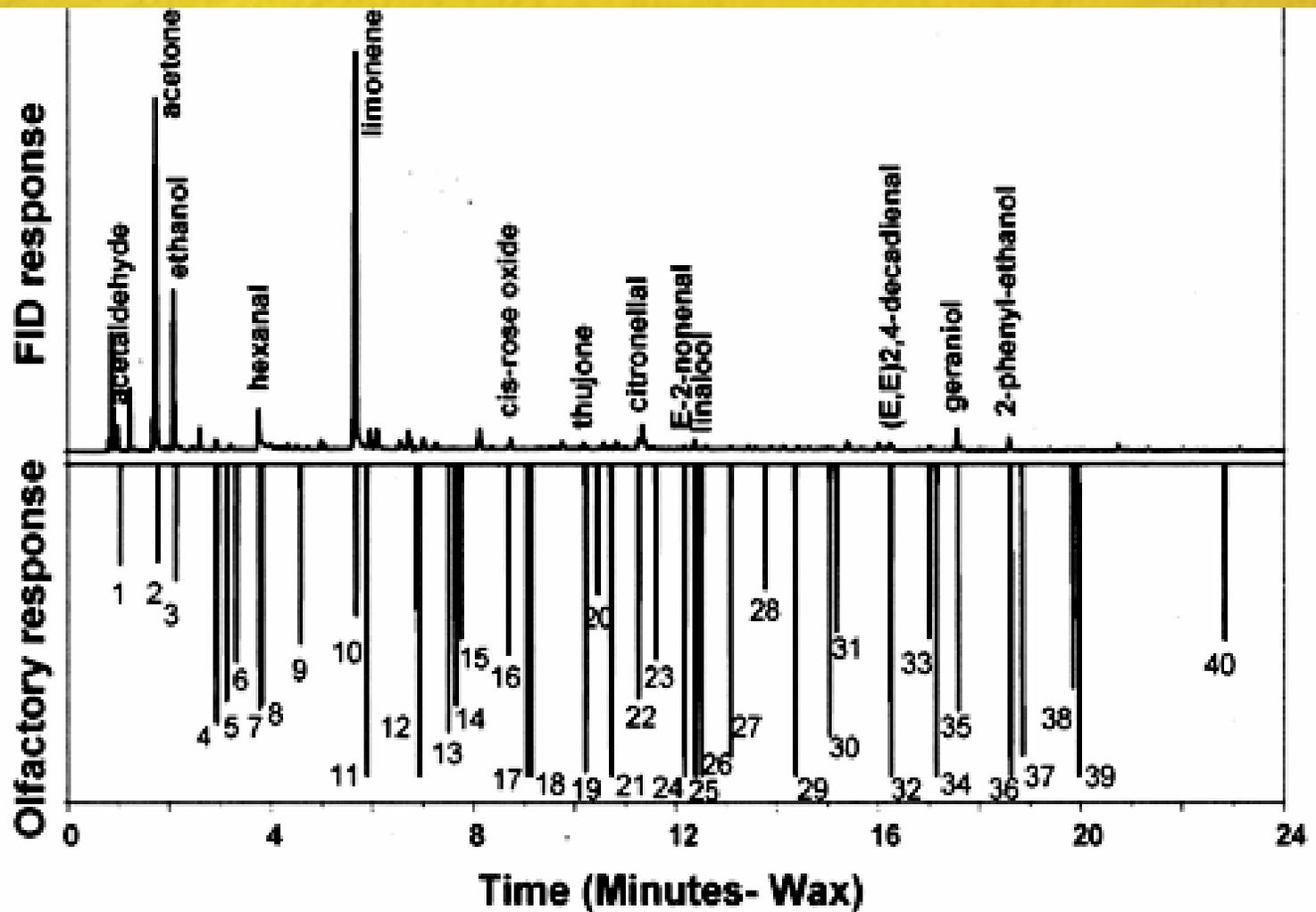
Principaux Composés volatils (CHARM)

| pic n° | Composé | Descripteur | OSV |
|--------|------------------------------------|---------------|-----|
| 21 | gaiacol | médicament | 99 |
| 20 | 2-acétyl-2-thiazoline | noisette | 90 |
| 25 | 2-phényléthanol | floral | 88 |
| 52 | β -danascenone | fruité-floral | 77 |
| 19 | furanéol | caramel | 65 |
| 27 | linalol | agrume vert | 59 |
| 4 | acétate d'isobutyle | fruité | 51 |
| 23 | (<i>E</i>)-furanoxyde de linalol | vert | 46 |
| 56 | γ -décalactone | noix de coco | 33 |
| 18 | <i>cis</i> -oxyde de rose | vert, floral | 29 |
| 41 | acétate de phényléthyle | rose, floral | 28 |

Méthode OSME

- 2 assessesurs evaluent séparément les échantillons en triple,
- Une description et une intensité pour chaque composé détecté (méthode temps-intensité)
- Normalisation des intensité, 10 pour la valeur la plus forte,
- Moyenne de ces valeurs si au moins 50 % de réponses concordantes
- Composé non détecté dans une évaluation ----> intensité égale à 0

Réponses FID et Osme pour un
extrait de Litchi (Mahattanatawee et al.,
2007)

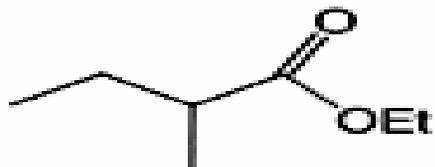


Principaux Composés volatils (Osme)

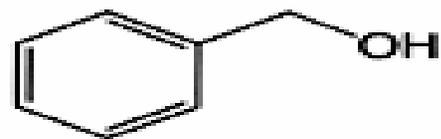
| Pic n° | Composé | Descripteur |
|--------|---------------------------|-------------------|
| 9 | 3-Me-butanoate d'Et | fruité |
| 16 | disulfure de diéthyle | moisi, soufré |
| 24 | 2-methylthiazole | ail frais |
| 26 | trisulfure de diméthyle | chou, soufré |
| 31 | méthional | pdt cuite |
| 33 | citronellal | solvant, citron |
| 38 | (<i>E,Z</i>)-nonadienal | vert |
| 55 | β -ionone | floral, framboise |
| 59 | 4-vinyl-gaïacol | épice, grillé |

Arôme complexe, nombreux
composés
impact

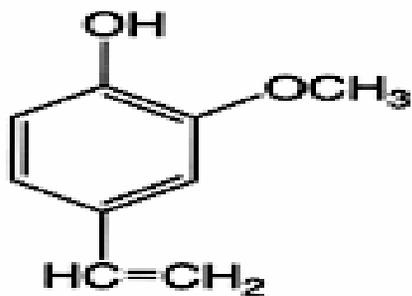
- **Florale:** 2-phényléthanol, Acétate de phényléthyle, β -ionone, *cis*-oxyde de rose
- **Agrume, fruité:** linalol, citronellal, β -damascenone, 2-acétyl-2-thiazoline, acétate d'isobutyle, 3-méthylbutanoate d'éthyle
- **Noisette, boisé:** gaïacol, γ -décalactone
- **Plastic, vert:** oxyde de linalol, (*E,Z*)-2,6-nonadienal
- **Douce:** furanéol
- **Soufré:** disulfure de diéthyle, 2-méthyl thiazole, trisulfure de diméthyle, méthional
- **Epice:** 4-vinyl gaïacol



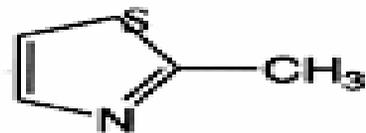
2-Me butanoate d'éthyle



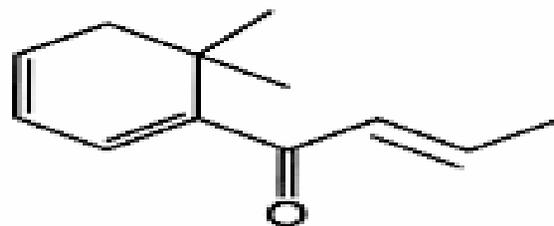
2-phényl éthanol



4-vinyl gaïacol

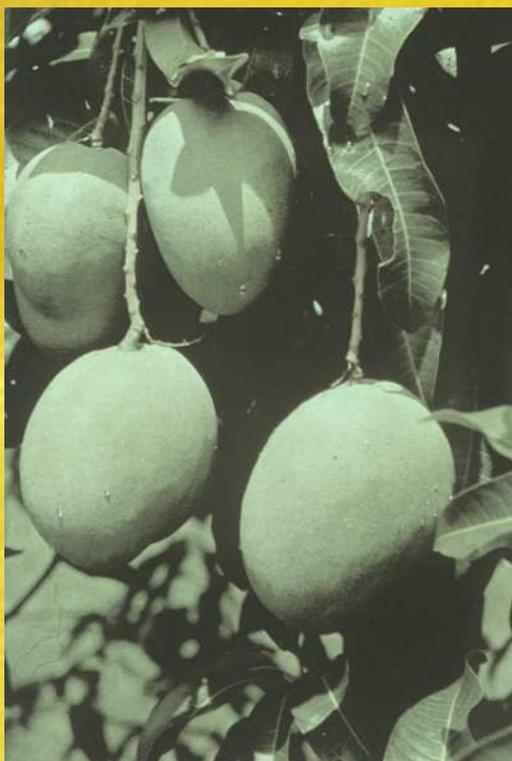


2-Me thiazole



β -damascenone

La Mangue



Manguier, Anacardiaceae, origine Indo-Birmane.

Drupe ovoïde pesant de 300 g à 2 kg.
Sixième fruit le plus produit dans le monde

Deuxième rang des fruits tropicaux exportés

(26 millions de tonnes par an).

Madagascar 12^{ème} rang avec 200 000 tonnes.

L'arôme des Mangues

Mélange complexe variant avec:

➤ **La zone géographique d'origine**

❖ **Nouveau monde**

❖ **Ancien monde**

➤ **La variété**

➤ **Le degré de maturité à la récolte**

**Odeurs depuis odeur de terpène forte à
odeur de pêche, ananas, banane.**

Variétés du nouveau monde

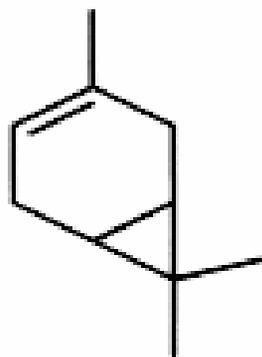
Floride, Brésil, Vénézuéla..riches en terpènes
50 à 90 %

- ❖ 3-carène
- ❖ Terpinolène + α -phéllandrène
- ❖ Myrcène
- ❖ α -pinène
- ❖ Limonène
- ❖ Copaène
- ❖ Cis et trans-ocimène

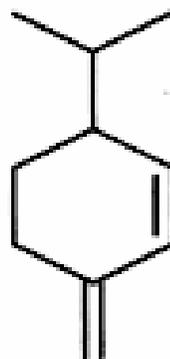
Variétés de l'ancien monde

Inde, Sri-Lanka, Australie, Afrique du Sud

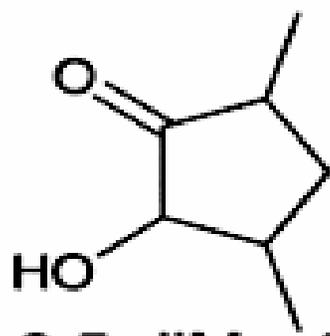
- ❖ **alcools**: 1- et 2-pentanol, hexanol, linalol, menthol
- ❖ **esters** : butanoate d'éthyle, 2-buténoate d'éthyle, 3-buténoate d'éthyle
- ❖ **lactones**: γ -nonalactone, γ -octalactone, γ -décalactone, δ -décalactone
- ❖ **furanones** : 2,5-diméthyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone ou furanéol et 2,5-diméthyl-4-métoxy-3(2H)-furanone



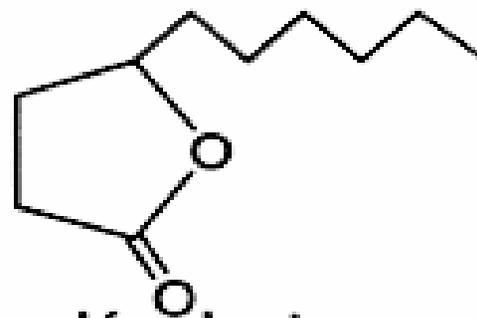
3-carene



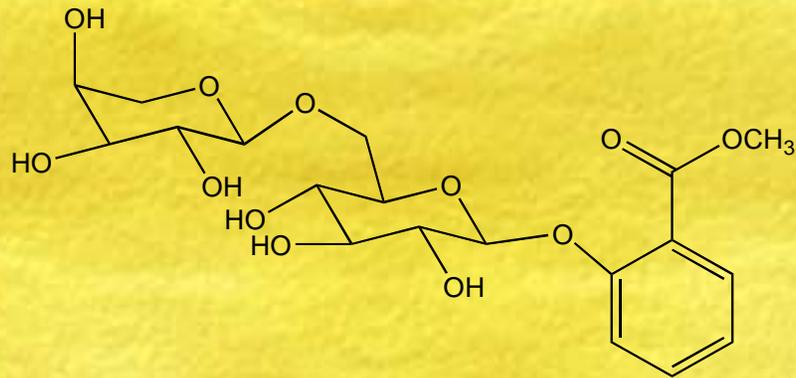
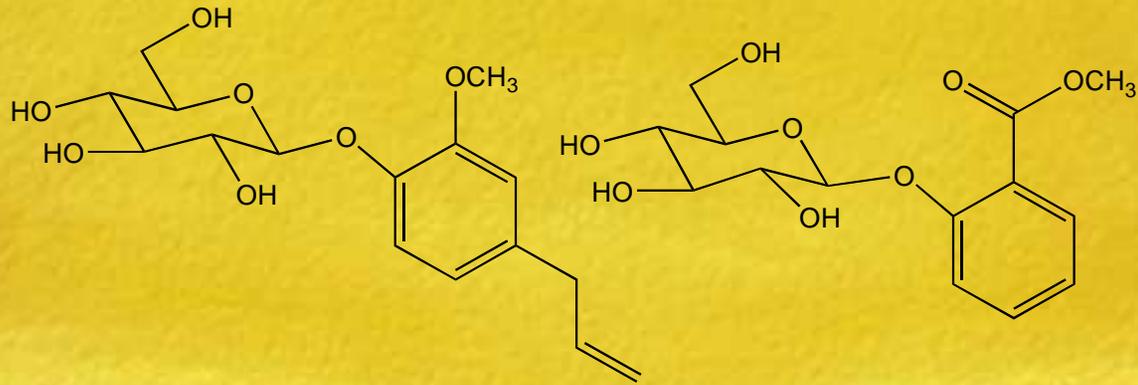
phellandrene



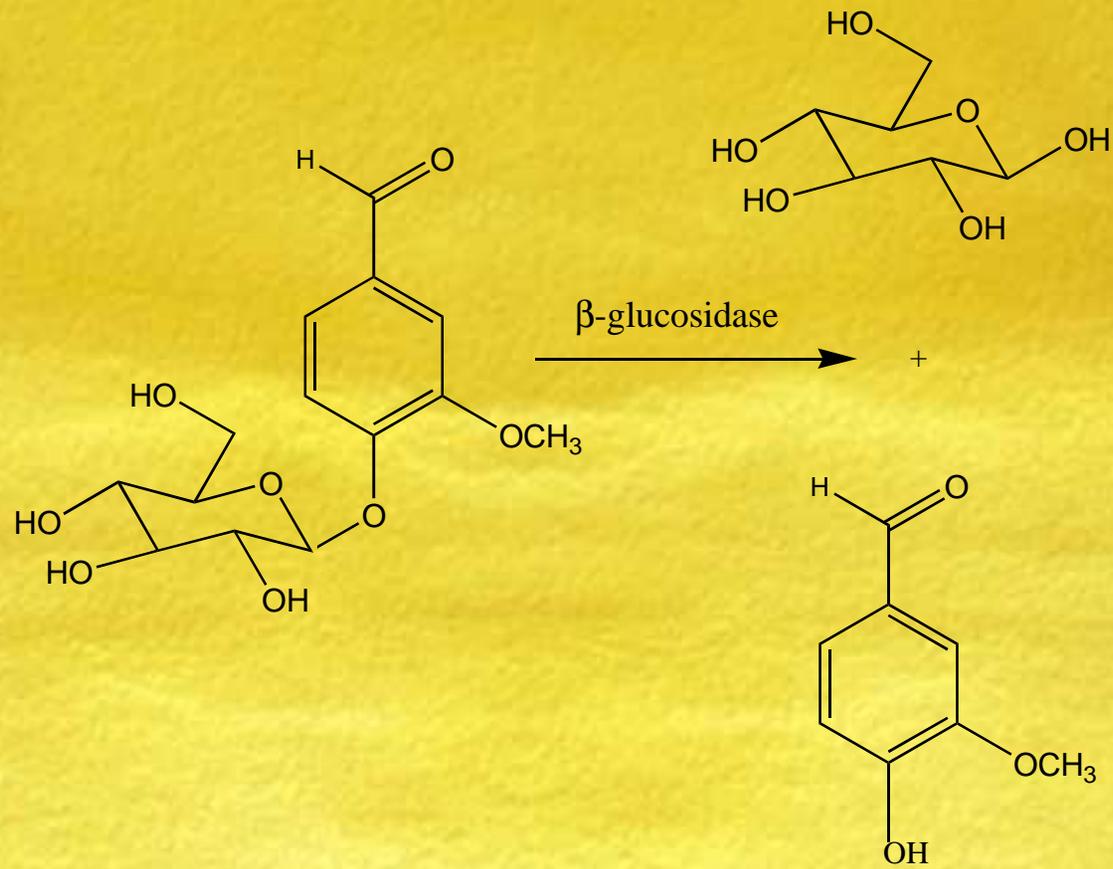
**2,5-diMe-4-Hydroxy γ -décàlactone
-3(2H)furanone**



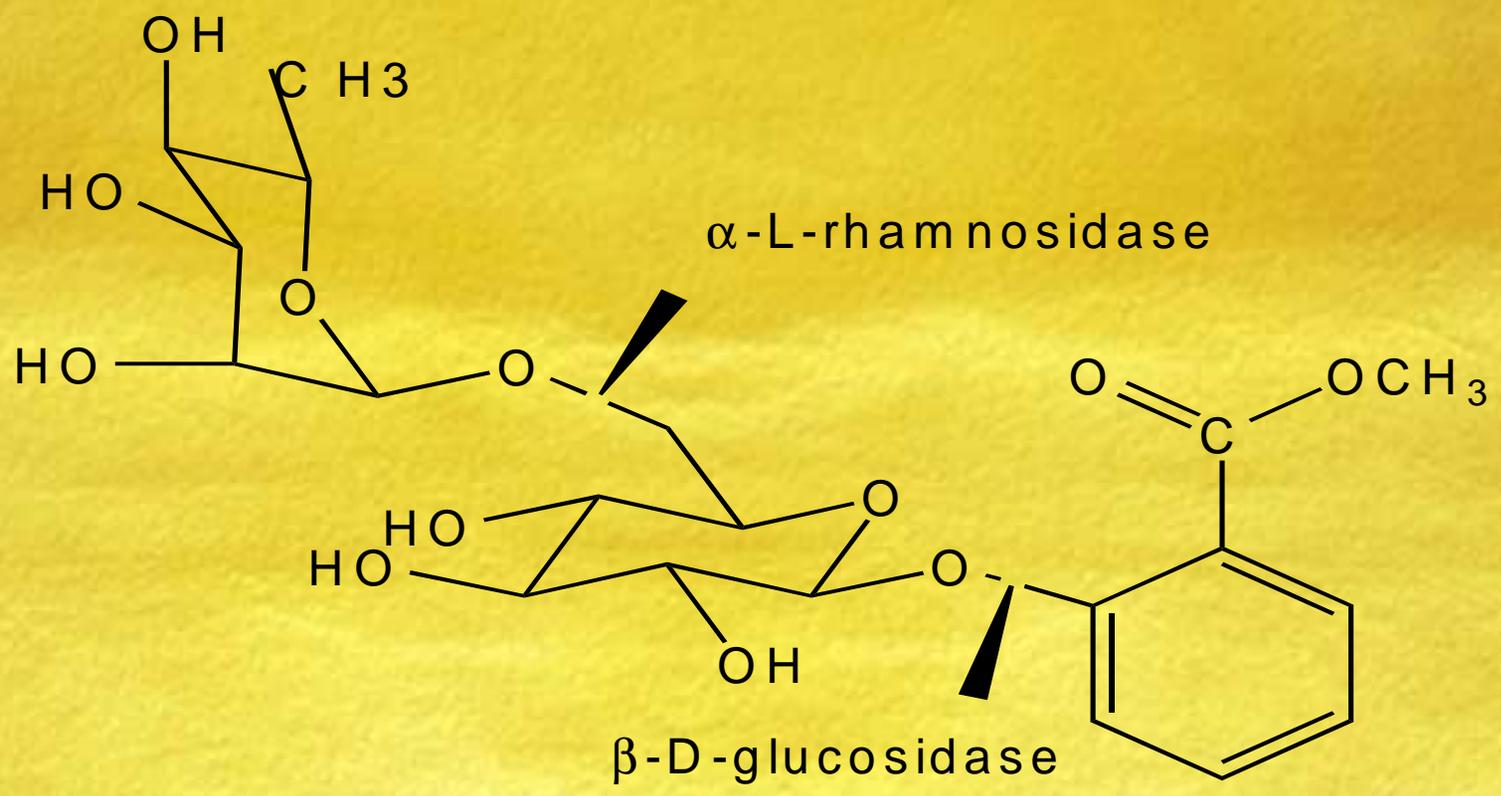
Glucosides et Rutinoside



Hydrolyse enzymatique de la glucovanilline



Hydrolyse séquentielle des glycosides

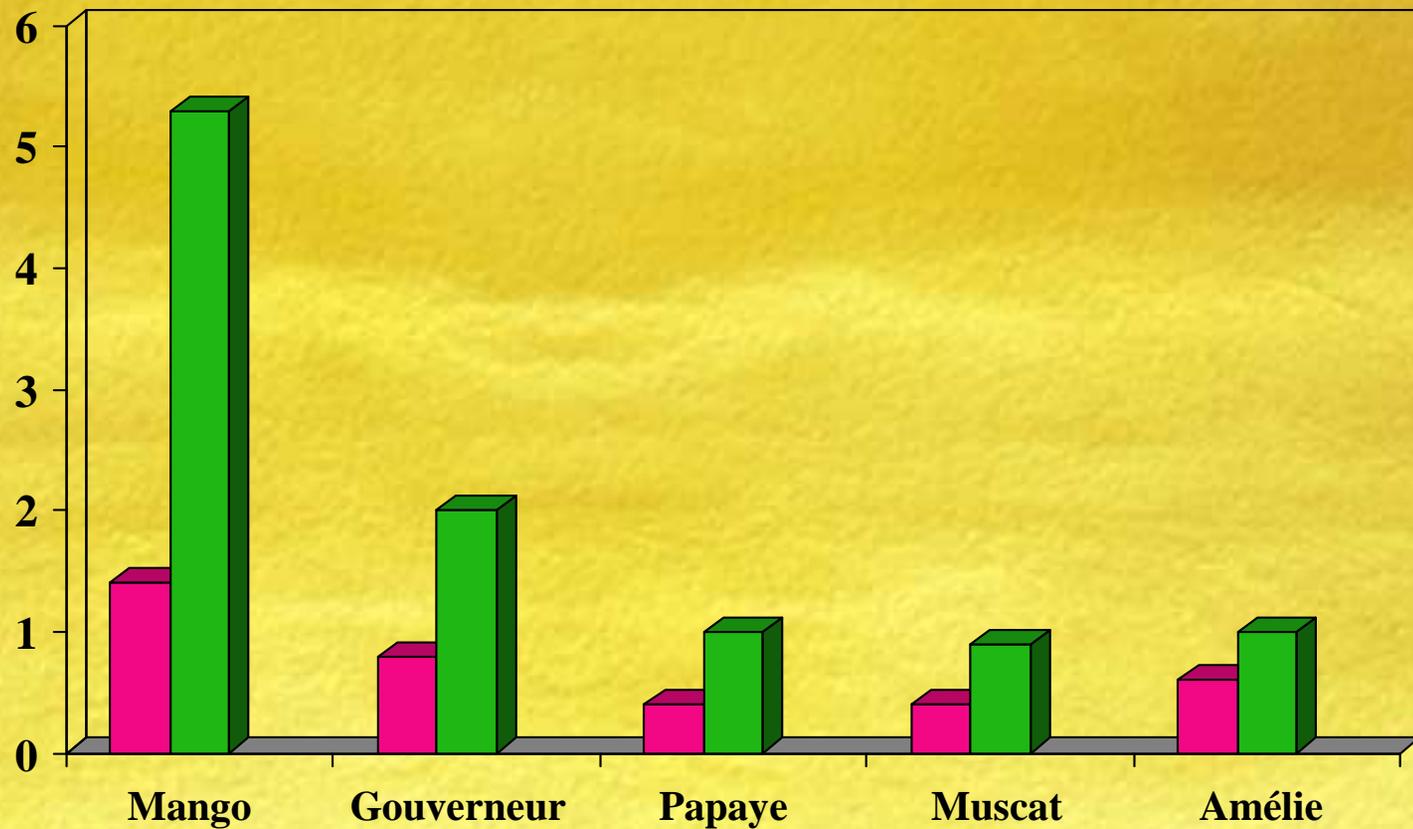


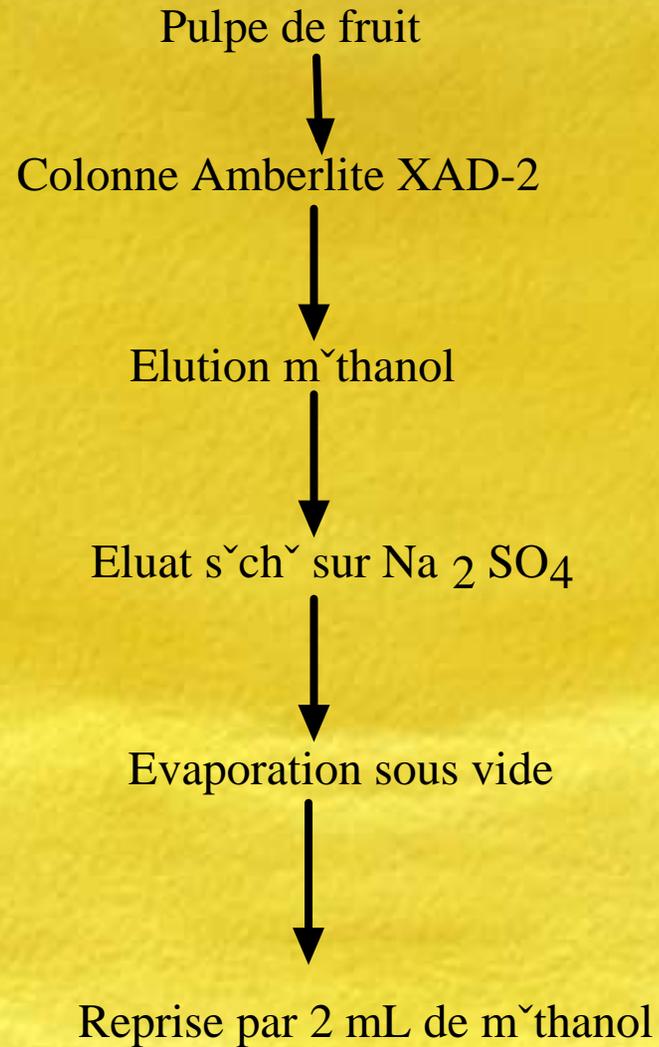
Composés volatils libres et liés de différentes variétés de mangue

mg linalol/Kg de pulpe

Libre

Lié





**Extraction liquide-solide des glycosides sur
Amberlite XAD-2**

Composition en oses neutres de la fraction glycosidique de pulpe de mangue

| ose | % molaire relatif | ose | % molaire relatif |
|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| glucose | 79,1 | apiose | 1,9 |
| arabinose | 9,8 | galactose | 1,5 |
| xylose | 3,2 | rhamnose | 0,9 |

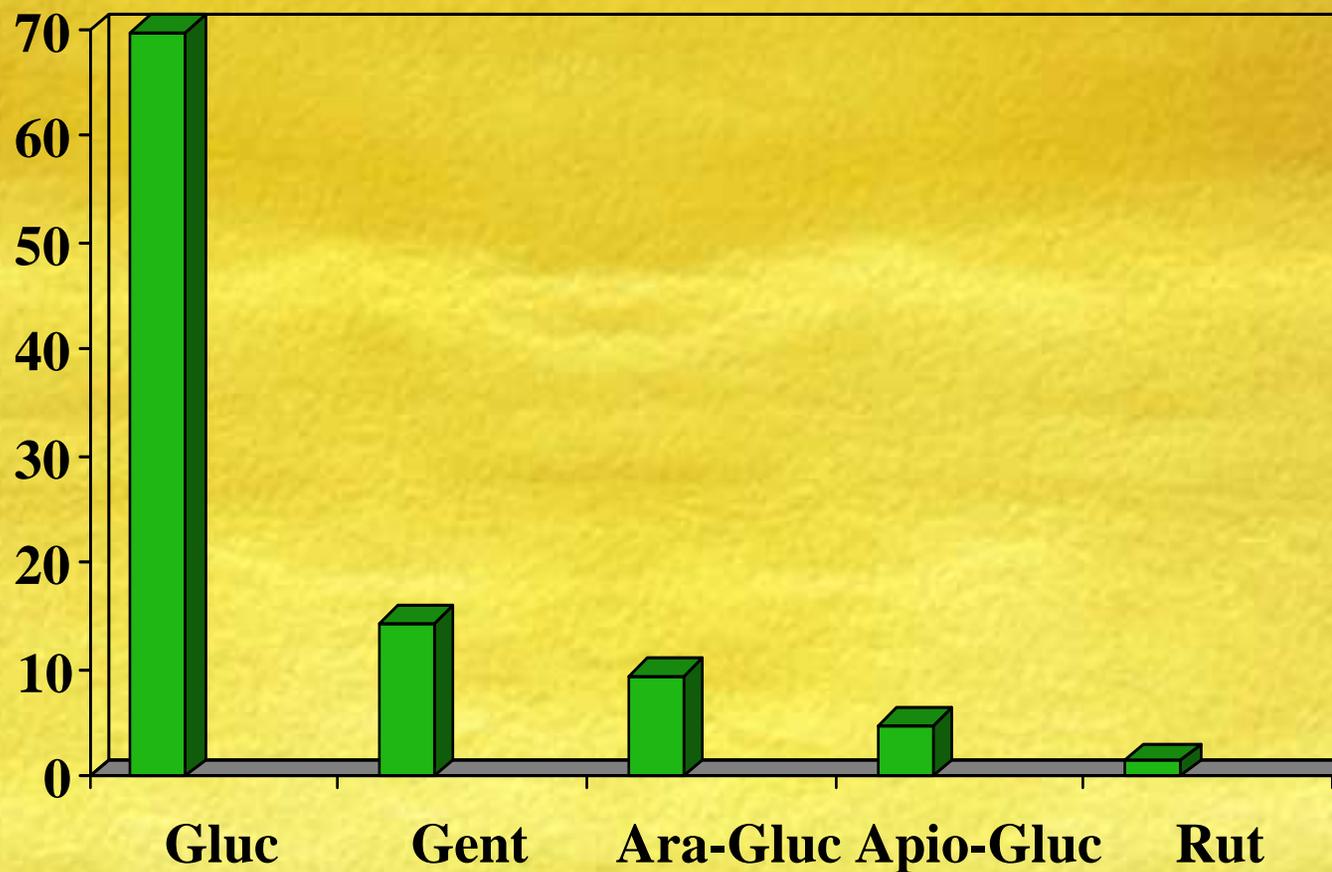
- Réduction/borohydrure de Na--->alditols qui sont acétylés et analysés par GC, utilisation de témoins

Perméthylation des oses

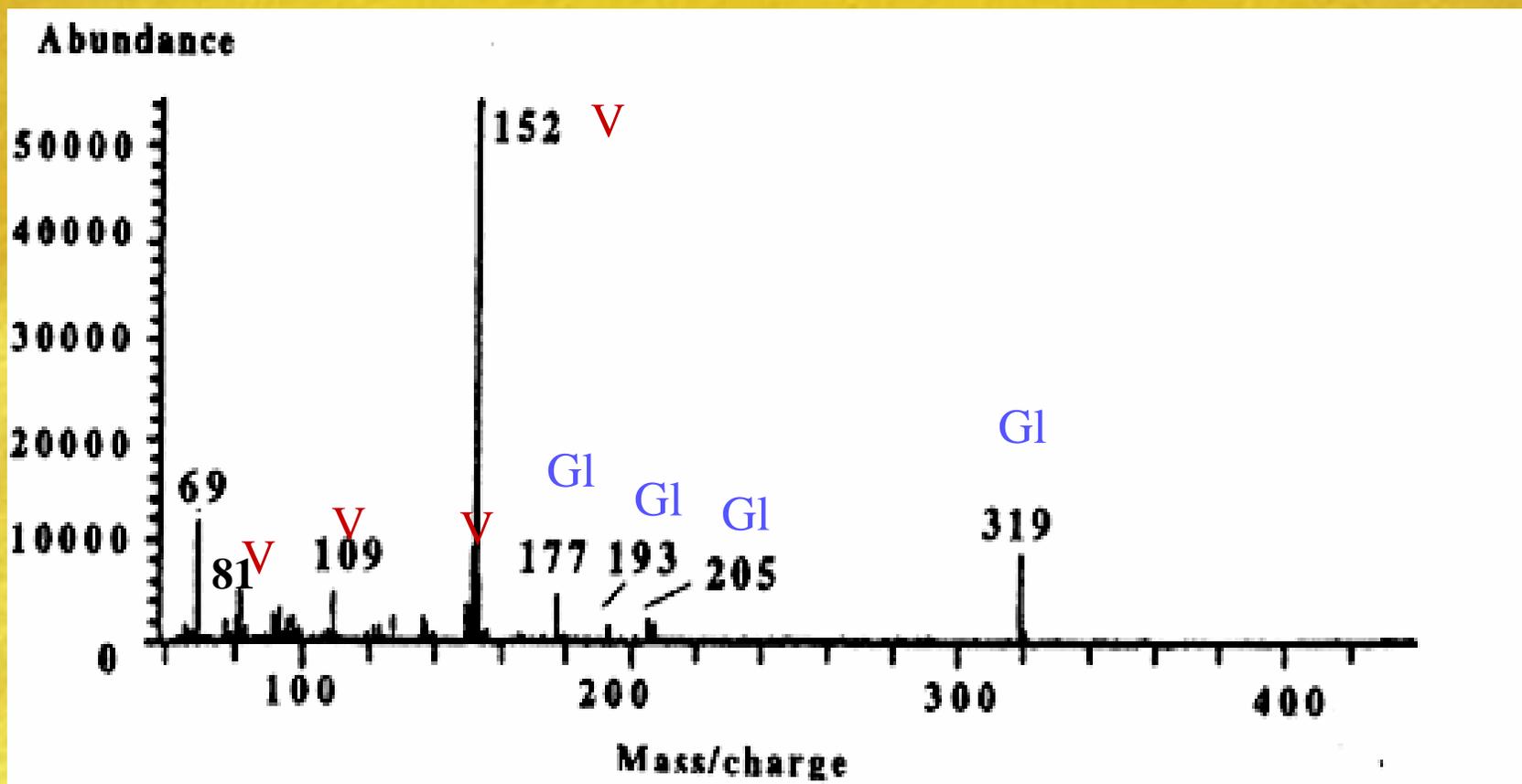
- Détermination de la nature des liaisons entre oses
- Méthylation, hydrolyse acide, réduction en ethers d'alditol, dérivatisés en acétates, GC-MS
- Détermination de leur position dans l'enchaînement
- Détermination de leur structure cyclique
- Liste des structures possibles

Structures possibles de la partie osidique

% molaire relatif



Spectre de masse du glucoside de vanilline TFA



Glycosides de composés d'arôme identifiés dans la mangue (Mango d'origine sénégalaise)

| Aglycone | glucoside | rutinoside | arabinofuranosyl- glucopyranoside |
|--------------------|-----------|------------|--------------------------------------|
| α -terpényl | + | + | + |
| benzyl | + | + | |
| 2-phényléthyl | + | + | |
| Eugényl | + | | |
| Vanillyl | + | | |
| furaneyl | + | | |

Les Annonées



Corossolier, Annonaceae, origine île de Curaçao

Introduit en Amérique Topicale puis pays tropicaux

Fruits 2 à 3 kg

Pulpe fibreuse, blanche, graines noires

Crèmes, crèmes glacées, boissons

Les Annones



Chérimollier, Annonaceae,
origine Pérou-Equateur
Fruit multiple charnu
Chair blanche et douce, goût
de fraise, d'ananas
Graines noires non commes-
tibles
Salade fruits, yagourts
Seule annone peut voyager

Cherimolle

Extraction:

- distillation sous vide poussé et extraction liquide - liquide
- concentration espace de tête sur charbon activé, désorption par micro-ondes

Rôle des esters Me et Et dans l'arôme, en particulier des esters butanoïques

Idstein, Herres et Schreier J. Agric. Food Chem., 1984, 32, 383-389

Toulemonde et Beauverd Progress in Flavour Research, 1984, 533-548

Corossol

Arôme résultant de la présence

- de 2-énoates: (*E*)-but-2-énoate de méthyle, (*E*)-hex-2-énoate de méthyle
- de *trans*-farnésène
- de linalol, géraniol, nérol, oxydes de linalol
- de 4-méthyl-5-vinyl thiazole (odeur d'ail)

Influence de la provenance

MacLeod et Pieris, J.Agric. Food Chem., 1981, 29, 488-490

Wong et Khoo, Flav. Fragr.J., 1993, 8, 5-10

L'arôme des Annones

2 grandes catégories:

- ❖ esters dominants: Chérimolle (fraise et ananas) et Corossol
- ❖ terpénoïdes dominants: Pomme cannelle (parfum de cannelle) et Cœur de Boeuf

CONCLUSION

A travers ces quelques exemples portant sur des fruits cultivés à Madagascar nous avons tenté:

- ❖ d'aborder différents domaines de la chimie des arômes:
 - Extraction des fraction volatiles et non volatiles,
 - Identification,
 - Participation des composés à l'arôme des produits,
 - Etudes des glycosides précurseurs d'arômes.
- ❖ De la nécessité d'ouvrir des pistes de recherche sur des fruits typiques des cultures faites dans l'île.