

ACADÉMIE DE MONTPELLIER  
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc  
pour obtenir le grade de Docteur de 3ème Cycle  
SCIENCES ALIMENTAIRES  
option GÉNIE ET TECHNOLOGIE ALIMENTAIRES - FERMENTATIONS

ETUDE DES CONSTITUANTS VOLATILS DE LA MANGUE  
INFLUENCE DU CHAUFFAGE

par

Mama' SAKHO

*Assistante à l'E.N.S.U.T. de DAKAR*

Soutenue le 13 Mai 1983 devant la Commission d'Examen

JURY :	MM. J. CROUZET	Président
	J.M. NAVARRO	Assesseurs
	J.P. ROQUE	
	S. SECK	

*A la mémoire de mon père,*

*A ma mère,*

*A mon époux Cheikh Sidya*

*pour la compréhension et le soutien constant  
dont il a manifesté à mon égard durant la réalisation de  
ce travail.*

*A mes frères et soeurs,*

*A tous mes parents,*

*A mes amis.*

*Ce travail a été réalisé en grande partie au laboratoire de Biochimie Appliquée de l'Université des Sciences et Techniques au Sénégal, sous la direction de Monsieur le Professeur J. CIRUZET. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mon très respectueux attachement pour le soutien constant, la bienveillance et l'intérêt qu'il a manifesté au cours de ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur J.M.NAVARRO Professeur de Génie Microbiologique et Monsieur J.P.ROQUE Professeur de Chimie Organique à l'U.S.T.L. d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je dois une toute particulière reconnaissance à Monsieur S.SECK Directeur de l'E.N.S.U.T. de DAKAR, celui dont les conseils et les encouragements m'ont très tôt guidé dans cette voie. Il m'a toujours facilité la tâche et m'a donné les moyens de travail nécessaires sur place.*

*A Madame Sylvette MOURIER, Messieurs Michel NICOLAS et Christian PERETO qui ont participé efficacement à la réalisation de cet ouvrage, qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance. Je garderai d'eux le meilleur souvenir.*

*A tous les amis et camarades du laboratoire pour leur sympathique collaboration.*

## TABLA DES MATIERES

---

INTRODUCTION	
I- LES FRUITS TROPICAUX .....	1
II- LA MANGUE.....	2
II-1 Origine.....	2
II-2 Production.....	3
II-3 Le fruit.....	4
III- L'AROME DES FRUITS.....	5
IV- L'AROME DES FRUITS AU COURS DES PROCESSUS TECHNOLOGIQUES.....	6
CHAPITRE I	
MATERIERS ET METHODES:	
I- MATERIEL	
I-1 Matière première.....	3
I-2 Extraction de la pulpe.....	10
II- METHODES	
II-1 Extraction des constituants volatils.....	10
II-1-1 Entraînement à l'aide de l'évaporateur à flot moment.....	10
II-1-2 Telement à l'aide de l'évaporateur rotatif sous vide.....	11
II-1-3 Extraction par solvant et concentration.....	11
II-2 Piégeage des composés volatils sur polymères poreux.....	11
II-3 Fractionnement sur gel de silice.....	12
II-4 Traitement thermique.....	13
II-5 Chromatographie en phase gazeuse.....	13
II-6 Couplage CPV-SM.....	14
II-7 Les pigments caroténoïdes.....	14
II-7-1 Extraction.....	14
II-7-2 Saponification et séparation.....	15
II-8 Techniques d'identification des pigments.....	15
II-8-1 Spectrophotométrie d'absorption.....	15
II-8-2 Identification des fonctions époxydes.....	15
II-8-3 Résonance magnétique nucléaire.....	15
II-9 Dosage des pigments.....	16
II-9-1 Dosage quantitatif au spectrophotomètre.....	16
II-9-2 Séparation des pigments par HPLC.....	16

II-9-2-1 Séparation des carotènes.....	16
II-9-2-2 Séparation des xanthophylles.....	16
II-10 Dosage de l'acide ascorbique.....	17
II-10-1 Principe.....	17
II-10-2 Extraction.....	17
II-10-3 Dosage de l'acide dehydroascorbique.....	17
II-10-4 Dosage de l'acide ascorbique.....	18

## CHAPITRE II

### ETUDE DES CONSTITUANTS VOLATILS DE LA MANGUE

I- CONSTITUANTS VOLATILS PIEGES SUR POLYMERES POREUX.....	20
I-1 Rappel bibliographique.....	20
I-2 Piégeage sur Chromosorb 105.....	22
I-3 Piégeage sur Tenax GC.....	23
I-4 Piégeage sur Porapak Q.....	25
I-5 Discussion.....	25
II-FRACTIONNEMENT DES CONSTITUANTS VOLATILS SUR GEL DE SILICE....	27
II-1 Fraction F <sub>1</sub> .....	28
II-2 Fraction F <sub>2</sub> .....	29
II-3 Fraction F <sub>3</sub> .....	30
II-4 Fraction F <sub>4</sub> .....	32
II-5 Fraction F <sub>5</sub> .....	33
II-6 Discussion.....	34
III- CONSTITUANTS VOLATILS DE LA PULPE DE MANGUE.....	35

## CHAPITRE III

### INFLUENCE DU CHAUFFAGE

I-INFLUENCE DU CHAUFFAGE SUR LA NATURE DES CONSTITUANTS VOLATILS.....	38
I-1 Les terpènes.....	38
I-2 Les dérivés furanés.....	42
I-3 Les composés résultant de la dégradation des caroténoïdes.....	43
I-4 Composés divers.....	45
II-DEGRADATION DE L'ACIDE ASCORBIQUE.....	48
III-DEGRADATION DES CAROTÉNOÏDES.....	50
III-1 Effet du traitement sur les caroténoïdes, étude quantitative.....	50
III-2 Etude des caroténoïdes du jus de mangue.....	51
-Test de coloration	

-Réactions des groupes cycydes

-RMN

III-3 Effet des traitements thermiques sur les caroténoïdes.....55

III-3-1 Les carotènes.....55

III-3-2 Les xanthophylles.....55

- HPLC

-Spectre d'absorption

-RMN

CONCLUSION.....59

BIBLIOGRAPHIE

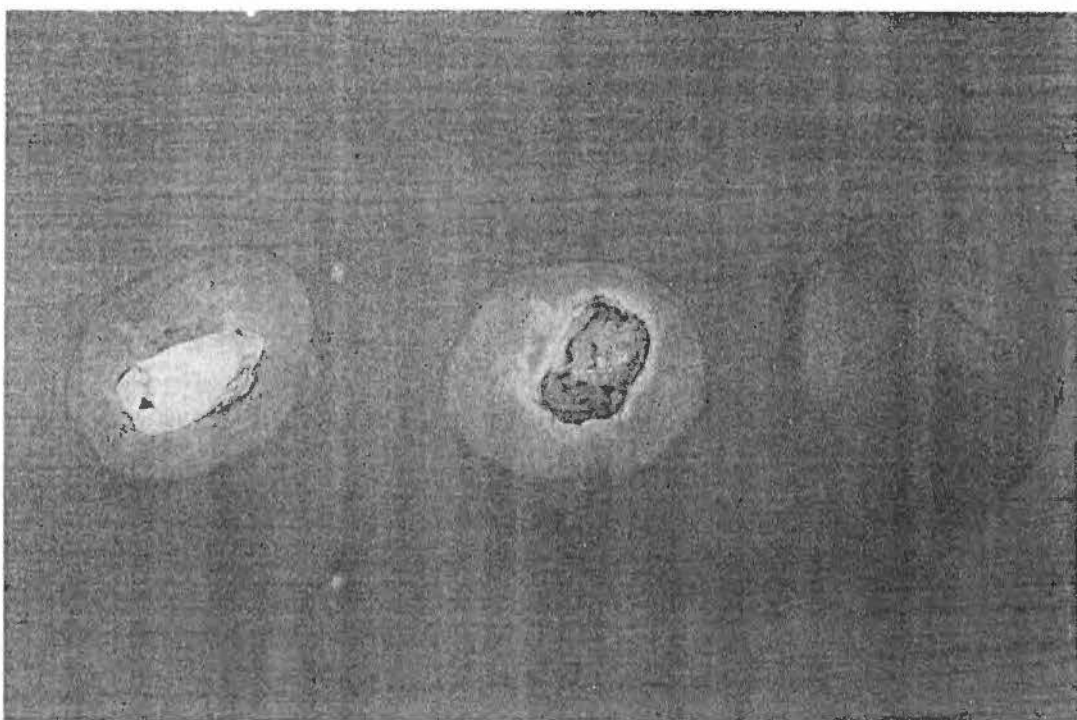




*JEUNE MANGUIER (E.N.S.U.T. DAKAR)*



*MANGUIER: DETAIL DU FEUILLAGE ET FRUITS VERTS*



*MANGUES*

- I N T R O D U C T I O N -

I - LES FRUITS TROPICAUX

Le nombre de fruits d'origine tropicale est beaucoup plus important que celui des fruits qui se développent dans les régions tempérées ou subtropicales. On peut dénombrer en effet pas moins de 150 espèces appartenant à 40 familles botaniques différentes. Cependant, seul un nombre restreint de ces fruits fait l'objet d'une culture suffisamment importante pour pouvoir être utilisé en vue d'une exploitation industrielle (tableau 1).

Au niveau du marché en frais, alors que les importations françaises de bananes et d'ananas n'ont pratiquement pas évolué depuis 1975 (tableau 2), on note une très importante augmentation au niveau des mangues et des papayes. Tandis que pour les mangoustans et les goyaves, le marché est très fluctuant par suite vraisemblablement de l'irrégularité de la production.

D'une part, NAVILLE (1981) précise qu'en dépit de leur niveau de prix élevé, des produits tels que la mangue et la papaye ont encore une ouverture de marché assez large.

D'autre part, il existe à l'exportation une demande certaine :

- pour des produits semi-oeuvrés : pulpes destinées à la pâtisserie, confiserie, confection de sorbets,

- ou des produits transformés : jus de fruits, nectars, boissons aux fruits exotiques, fruits au sirop, confitures.

Tableau 1 : Principaux fruits tropicaux.

	Nom botanique	Famille
Avocat	<i>Persea americana</i>	Laureaceae
Banane	<i>Musa paradisiaca sapientum L</i>	Musaceae
Plantain	<i>Musa paradisiaca</i>	Musaceae
Pomme cajou	<i>Anacardium occidentale</i>	Anacardiaceae
Mangue	<i>Mangifera indica L</i>	Anacardiaceae
Papaye	<i>Carica papaya L</i>	Caricaceae
Barbandine	<i>Passiflora quadrangularis</i>	Passifloraceae
Grenadille	<i>Passiflora edulis L</i>	Passifloraceae
Ananas	<i>Ananas comosus Merr</i>	Bromeliaceae
Tamarin	<i>Tamarindus indica L</i>	Cesalpinaceae
Goyave	<i>Psidium Guajava L</i>	Myrtaceae

Tableau 2 : Importation française de fruits tropicaux de 1975 à 1980  
en tonnes (NAVILLE 1981).

	1975	1979	1980
Bananes	479.869	441.087	446.044
Ananas	34.788	45.083	39.551
Mangues	607	1.857	2.266
Mangoustans } Goyaves }	14,3	40	14,4
Papayes	69	62	139

Enfin, au plan local ces fruits constituent une source vitaminique trop souvent négligée (tableau 3) au profit de produits importés tels que les jus d'orange.

## II - LA MANGUE

Nous avons porté, pour différentes raisons qui seront développées par la suite, notre attention sur la mangue.

La mangue est une dicotylédone, appartenant à la famille des anacardiacées. L'arbre de taille variable, peut atteindre 35 à 40 mètres pour les variétés locales, mais les variétés sélectionnées sont de taille inférieure, il a une très grande longévité. Le manguier possède des feuilles lancéolées et rigides qui dégagent quand on les froisse un parfum de térébenthine.

Après la banane, la mangue est le deuxième fruit tropical au point de vue production. Cultivée depuis plus de 4.000 ans, elle est recherchée pour sa succulence, sa flaveur exotique et son goût délicieux. Elle a dans les pays tropicaux, la même popularité que la pomme en pays tempérés.

### II-1 Origine

Les données phytogéographiques et les études de taxonomie phylogénétique de l'espèce *Mangifera* montrent que ce genre est originaire de la région indobirmane.

Le nom botanique *Mangifera indica* L a été utilisé depuis le 16ème siècle. Il existe plus de mille variétés, la plupart des variétés cultivées sont issues de quatre espèces principales : *Mangifera indica*, *Mangifera sylvatica*, *Mangifera odorata* et *Mangifera zeylanica* (SUBRAMANIAM et al, 1975).

De nos jours on trouve des cultures de mangues dans le Sud-Est des Etats-Unis, en Amérique du Sud et Centrale, dans le Sud-Est Asiatique, en Afrique du Sud, en Egypte, en Afrique de l'Est et en Israël.

La mangue a été introduite au 16ème siècle en Afrique de l'Est et de l'Ouest, au Brésil, au Mexique au 19ème siècle et en Floride en 1833.

Tableau 3 : Teneur en vitamine A et C des principaux fruits tropicaux.

	Vitamine A µg/100 g	Vitamine C mg/100 g
Pomme cajou	120	219
Grenadille	-	20
Goyave	80	218
Mangue mûre	630	53
Mangue verte	-	128
Papaye	110	46
Orange	170	50

Les variétés cultivées résultent de la sélection constante par l'homme, de la plante sauvage. Depuis plus de 4.000 ans, beaucoup de variétés se sont adaptées à l'agroclimat d'une région et ne peuvent être cultivées dans d'autres. En Floride plusieurs variétés venues de différentes régions ont été introduites et améliorées par la suite.

### II-3 Production

La production annuelle dans le monde s'élève environ à 9,5 millions de tonnes. Le principal producteur est l'Inde avec 7,5 millions de tonnes dont 2,5 millions de tonnes de mangues greffées.

Le Pakistan et le Bangladesh produisent environ 1 million de tonnes. L'ensemble de la production des Philippines, de la Floride, de l'Afrique, du Sud-Est Asiatique est estimé à 1 million de tonnes. La production annuelle de mangue croît considérablement dans le monde, de même que les surfaces cultivées ; ceci étant dû à la sélection, à l'amélioration des variétés et à l'introduction de variétés hybrides (Subramanyam et al. 1975).

Le rendement maximum de fruit par hectare est de 9 à 16 tonnes ; ce rendement dépend de la variété, des méthodes de cultures adoptées, et des conditions de croissance.

Au Sénégal, la mangue est répandue dans toutes les régions. On la rencontre à l'état disséminé et dans les petites plantations de paysans. D'importantes plantations de mangues sont aménagées dans la région de Casamance et dans la région de Thiès. La production estimée à environ 48.000 tonnes est soit autoconsommée, soit destinée au marché local pour la consommation en frais. Compte tenu de la destination première de ces fruits, ce chiffre est très largement sous estimé. L'industrialisation ne s'est pas encore développée, ainsi des tonnages importants sont perdus chaque année.

L'exportation de la mangue est insignifiante par rapport aux quantités produites en raison de la grande fragilité du fruit. Les productions de nombreux pays africains (Mali, Haute Volta, Côte d'Ivoire, Kenya, Sénégal, Congo, Egypte ...) et latino-américains (Brésil, Mexique, Vénézuéla) sont en partie acheminées vers l'Europe, principalement en Grande-Bretagne, et en France (tableau 4). Dans ce dernier pays les importations sont passées de 383 tonnes en 1973 à 2.266 tonnes en 1980 ; soit une constante progression (NAVILLE 1981).



Tableau 4 : Importation française de mangues en 1975, 1979 et 1980  
en tonnes (NAVILLE 1981).

Pays	1975	1979	1980
Afrique du Sud	6	349	248
Bénin	5	-	-
Congo	67	23	77
Côte d'Ivoire	54	170	263
Egypte	30	17	52
Haute Volta	117	29	181
Israël	15	16	30
Kenya	88	132	73
Madagascar	-	8	6
Mali	111	456	488
Sénégal	44	161	78
Inde	3	-	1,7
Brésil	35	45	79
Cameroun	1	0,4	1,7
Mexique	-	170	224
Guadeloupe	3	2,7	5
Martinique	0,7	9	-
Burundi	4	-	-
Etats-Unis	-	34	98
Rwanda	-	40	-
Soudan	-	1,8	-
Australie	-	6	3,8
Venezuela	-	-	20
Haïti	-	-	25
Guinée	-	-	67
Pérou	-	49	225
Thaïlande	-	-	1,2

La demande de la C.E.E. en mangue, qui est encore loin de celle en bananes, représente à elle seule 93% des importations réelles de fruits tropicaux (CADILLAT, 1976), pourrait toutefois atteindre 50.000 tonnes dans les prochaines années.

### II-3 Le fruit

La mangue est une drupe ovoïde, de grosseur et de poids variable à pulpe plus ou moins fibreuse suivant les variétés. Elle est diversement colorée (vert, rouge, jaune-orangée). Le fruit renferme un énorme noyau.

Deux espèces de mangues sont couramment cultivées au Sénégal : les mangues greffées et les mangues sauvages appelées mangos. Il existe plusieurs variétés de mangues greffées, par exemple les variétés "Divine", "Américaine rouge", "Papaye". Ces fruits sont de forme ovale ou ronde, avec une pulpe jaune à jaune pâle et de consistance moins fibreuse. Quant aux mangos ils correspondent à des fruits plus petits, de forme ovale, avec une pulpe plus fibreuse de couleur jaune, plus parfumée et surtout plus appréciée de la population. Par ailleurs, même si leur rendement en jus est inférieur à celui des mangues greffées, ils présentent un réel intérêt au point de vue de leur utilisation industrielle dans la mesure où de très forts tonnages sont potentiellement disponibles à des prix plus bas.

Bien que des études portant sur la transformation des mangues aient été réalisées en particulier par l'Institut de Technologie Alimentaire de Dakar (COBANOV, 1974) : préparation de nectar, de confiture, de gelée et de tranches au sirop, il n'existe à notre connaissance aucune exploitation industrielle ou artisanale traitant au Sénégal cette matière première.

On peut certainement rechercher la cause de cette carence dans le fait que certains auteurs (BREKKE et al., 1972) signalent la possibilité de modifications importantes de la flaveur au cours du stockage des pulpes de fruits tropicaux. Il s'agit vraisemblablement de modifications liées à une inactivation insuffisante des systèmes enzymatiques.

### III - L'ARÔME DES FRUITS

L'arôme est un facteur d'appréciation du consommateur, dans le langage courant, le mot arôme désigne les propriétés odorantes des aliments et boissons. En fait, l'arôme constitue les sensations perçues par l'organe olfactif par voie rétronasale lors de la dégustation d'un aliment ou d'une boisson. Il se différencie de l'odeur qui est une sensation perçue par voie nasale directe. On utilise également le terme arôme pour désigner les substances aromatisantes, en particulier dans la législation alimentaire française, et aussi dans la pratique : récupération d'arôme, arôme de framboise, de fraise ...

L'étude des substances aromatiques des aliments présente un double intérêt :

- sur le plan théorique, elle permet éventuellement de préciser les voies métaboliques qui président à leur formation.

- sur le plan pratique, elle trouve une application dans le domaine de l'industrie : notamment en ce qui concerne la récupération et la réincorporation des arômes dans les aliments ou boissons soumis à des traitements technologiques et à la synthèse de composés identiques aux composés naturels.

On utilise aujourd'hui des arômes artificiels de fraise, de framboise, de banane, d'ananas, de mangue, dans les bonbons, les fondants; les chocolats fourrés, les chewing-gum, les biscuits, les gaufrettes, les yaourts, les glaces, les sirops, les limonades, les produits laitiers, les cakes et aussi les produits pharmaceutiques.

D'une façon très générale, compte tenu de l'attrait que présentent les fruits tropicaux pour le consommateur, les études portant sur les constituants volatils de ces fruits se sont considérablement développées au cours des dernières années.

PARLIMENT (1972), HUET (1973) ont identifié quelques composés du fruit de la passion (*Passiflora edulis*). LEE et al. (1975) isolent et identifient ceux du tamarin (*Tamarindus indica* L.), MacLEOD et PIERIS (1982) ceux du mangoustan (*Garcinia mangostana*). Toujours sur les fruits tropicaux MacLEOD et GONZALEZ (1982) étudient les constituants volatils de la goyave (*Psidium guajava*), de la sapotille (*Achras sapota* L.), de la pomme cajou ou anacarde (*Anacardium occidentale*).

En ce qui concerne la mangue bien que de nombreux travaux aient été consacrés à sa culture et à sa valeur alimentaire, peu d'études portant sur les constituants volatils ont été réalisées.

BANDYOPADHYAY et GHOLAP (1973) étudient les modifications du profil des composés d'arôme et des acides gras de diverses variétés de mangue au cours de la maturation. Selon GHOLAP et BANDYOPADHYAY (1975a) la composition en lipide a une influence sur l'arôme de la mangue. Toujours selon ces auteurs\* la composition aromatique dépend des variétés. Quant à NEWTON et al. (1979), ils étudient le profil des composés volatils de fruits tropicaux, notamment la mangue avant et après irradiation gamma.

Ces différentes études ont été réalisées sans tentative d'identification des constituants volatils.

Cependant HUNTER et al (1974) mettent en évidence les composés volatils de la mangue en conserve, variété Alphonso ; l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, spectroscopie Infra-rouge et de masse a conduit à l'identification de 41 composés parmi lesquels le 2-5 diméthyl-4 méthoxy 2-4 furane-3 one.

Par ailleurs, DIAZ (1976) par couplage chromatographie- spectrométrie de masse identifie 15 composés sur quatre variétés de mangue (EDHARD, PALMER, KEITT et ZILL). Tout récemment, MacLEOD et GONZALEZ (1982) déterminent les constituants volatils de la mangue, d'origine vénézuélienne, et signalent l'importance des hydrocarbures terpéniques.

#### IV - L'AROME DES FRUITS AU COURS DES PROCESSUS TECHNOLOGIQUES

La plupart des processus technologiques utilisés dans la transformation des aliments ainsi que leur stockage, conduisent à des modifications importantes de flaveurs, particulièrement dans les jus de fruits.

D'une part, NURSTEN et WOOLFE (1972) montrent sur la pomme chauffée que le benzaldéhyde, le furfural, le méthyl-5 furfural qui ne sont pas détectés dans le fruit frais, augmentent considérablement et particulièrement le furfural. BRULE (1973) constate que sur le concentré de pomme, la cuisson est à l'origine des dérivés furaniques (furfural, méthyl-5 furfural, alcool furfurylique, acétyl-2 furane). SIESO et CROUZET (1977) remarquent que les traitements à l'échelle industrielle des jus de tomate entraînent une modification importante au niveau de la

\* (1975b)

fraction volatile, que les composés représentatifs de la note fraîche de la tomate (hexanal, hexenols) voyaient leur concentration fortement diminuée. Dans le cas du concentré de tomate, ils observent une disparition quasi totale de ces composés. TATUM et al. (1975) ont montré que le jus d'oranges entreposé à 35°C pendant douze semaines, subissaient une dégradation qui était liée à la présence de trois composés :  $\alpha$ -terpinéol, diméthyl-2,5 hydroxy-4 (2 H) furanone-3 et vinyl-4 gâïacol. SOUTY et REICH (1978) signalent la présence de benzaldéhyde en quantité importante dans les pêches appertisées.

D'autre part, les traitements enzymatiques sont également susceptibles d'entraîner des modifications plus ou moins importantes de la fraction volatile des aliments.

MONTEDORO et BERTUCCIOLI (1976) ont montré que les vins obtenus par traitements avec des cellulases, protéases et pectinases présentaient des profils aromatiques plus marqués que les vins non traités. En particulier, l'addition de pectinase entraîne une augmentation de la teneur en esters : acétate d'isoamyle, caproate d'éthyle, lactate d'éthyle, en hexanal et en cis hexène-3 ol. L'effet d'enzymes pectolytiques sur les composés volatils du jus de pomme a été étudié par JAKOB et al. (1973), SCHREIER et al. (1978) et DURR et al. (1981). Les premiers cités indiquent l'existence de modifications portant essentiellement sur l'odeur alors que SCHREIER et al. (1978) soulignent d'une part, l'effet protecteur des enzymes pectolytiques sur les aldéhydes en C<sub>6</sub> et l'hydrolyse des esters lorsque le temps de contact est important, d'autre part, le fait que l'addition d'enzymes cellulolytiques entraîne une réduction des aldéhydes en C<sub>6</sub> en alcool.

Dans le cas de la mangue l'utilisation de telles préparations enzymatiques conduit d'une façon générale à une diminution des composés volatils naturels et à la formation de composés secondaires. On note une augmentation de la quantité des terpènes présents dans le fruit non traité, la formation de terpénols, d'esters, de composés furanniques, d'autres hétérocycles et des composés carbonylés (IDSTEIN et SCHREIER, 1983).

Trois voies de recherches doivent être explorées en vue de permettre la mise sur le marché de produits issus des fruits tropicaux, ne présentant aucun défaut :

- étude des constituants volatils du fruit frais et de leur évolution au cours des traitements.

- étude des systèmes enzymatiques susceptibles d'intervenir dans le développement de flaveurs désagréables.

- étude des processus technologiques qui tout en maintenant les caractéristiques organoleptiques du produit frais permettent d'assurer sa bonne conservation.

Nous avons choisi d'apporter notre contribution au premier de ces axes de recherche, en prenant comme modèle la mangue.

Dans un premier chapitre nous exposons les différentes techniques utilisées au cours de ce travail.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus par l'identification des composés volatils isolés par différentes méthodes à partir de la pulpe de mangue n'ayant subi aucun traitement préalable.

L'influence des traitements thermiques sur les composés volatils est abordée dans le chapitre III. Nous envisageons également dans ce chapitre les phénomènes de dégradation de précurseurs de certains composés volatils formés par voie thermique : acide ascorbique et caroténoïdes.

x            x

x

## CHAPITRE I

### - MATERIEL ET METHODES -

#### I - MATERIEL

##### *I-1 Matière première*

La mangue est un fruit saisonnier, au Sénégal la période de maturation commence en avril pour certaines variétés et s'étend jusqu'en juillet-août pour d'autres.

Les petites mangues ou (mangos) sur lesquelles nous avons travaillé, ont été achetées au mois de juin, à Pout et à Sébikhotane (localités situées à environ cinquante kilomètres de Dakar où nous trouvons des plantations de mangues).

Comme la plupart des fruits tropicaux, la mangue est hautement périssable, elle est extrêmement sensible à de nombreuses maladies d'entreposage. De plus, elle présente une grande diversité de comportement selon la variété et le degré de maturité à la récolte.

Ainsi, nous avons été amenés à extraire rapidement la pulpe et à la conserver à -18°C.

### I-2 Extraction de la pulpe \*

Les mangues (100 kg) triées, lavées et débarassées de leur pédoncule, sont introduites dans une pulpeuse semi-industrielle. A l'aide de cet appareil les fruits sont écrasés, la pulpe forcée à travers les mailles d'un tamis (1 mm de diamètre) est recueillie d'un côté, tandis que les noyaux, les fibres et la peau sont retenus de l'autre par le tamis cylindrique.

La pulpe homogénéisée, est conditionnée dans des sachets en plastique et congelée.

## II - METHODES

### II-1 Extraction des constituants volatils

Nous avons utilisé deux techniques d'extraction des composés volatils : l'une mettant en oeuvre un évaporateur à flot montant, l'autre un évaporateur rotatif.

#### II-1-1 Entraînement à l'aide de l'évaporateur à flot montant (COBB, 1969)

Nous travaillons sous pression réduite, de façon à minimiser les risques de surchauffe susceptibles de provoquer des réactions de dégradations. L'évaporateur (fig. 1) se compose :

- d'un ballon (A)
- d'un échangeur de chaleur tubulaire (B)
- d'une chambre cyclonique (C)
- d'un dispositif de recyclage (D)
- d'un réfrigérant (E)
- d'une série de pièges
- d'une pompe à vide

Le premier piège est un ballon récepteur (F) refroidi par un mélange glace-sel (-10°C) ; les trois autres pièges sont refroidis à l'azote liquide (-192°C).

Sous l'effet de la dépression créée par la pompe à vide nous obtenons une circulation de la pulpe préalablement diluée au demi avec

---

\* Cette opération a été effectuée à l'atelier pilote de l'Institut de Technologie Alimentaire de Dakar.



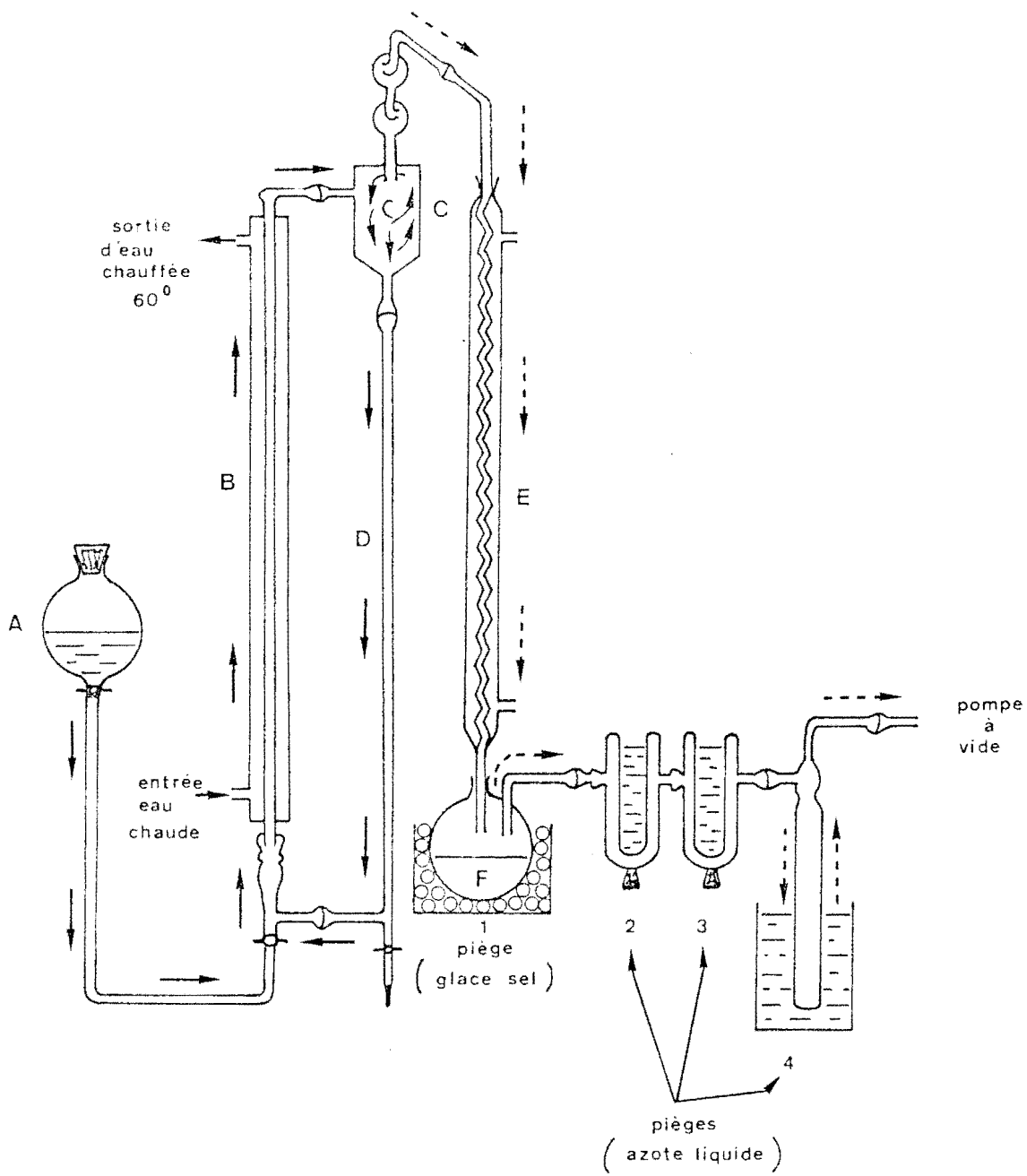


Fig 1 Evaporateur à flot montant pour l'isolement des composés volatils.

de l'eau distillée, dans l'appareil. L'arrivée tangentielle du jus dans la chambre cyclonique provoque un tourbillon qui favorise la séparation de l'eau et des substances volatiles. Le recyclage se fait à travers le tube D.

Dans la double paroi de l'échangeur, circule de l'eau portée à 60°C. Les vapeurs d'eau chargées d'arôme sont refroidies dans le réfrigérant et recueillies en majorité dans le ballon récepteur F maintenu dans le mélange glace-sel. Les composés volatils légers sont condensés dans les pièges 2,3,4 refroidis à l'azote liquide. En fin d'opération (1 h 30), le contenu des différents pièges est mélangé ; nous obtenons 150 ml d'un mélange aqueux à partir de 600 ml de pulpe diluée.

II-1-2 Isolation à l'aide de l'évaporateur rotatif sous vide  
(BAYONOVE, 1973)

La pulpe diluée au demi est distillée sous vide, à 60°C dans un évaporateur rotatif. Le réfrigérant est refroidi à -20°C par un cryostat où circule du méthanol. Pour une charge de 500 ml, nous recueillons au bout d'une heure et demi, 200 ml de distillat.

II-1-3 Extraction par un solvant et concentration

Les fractions piégées dans les deux cas ont été extraites trois fois à l'aide de dichlorométhane. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, l'excès de solvant est éliminé sous un léger courant d'azote.

II-2 Piégeage des composés volatils sur polymère poreux

Nous avons utilisé la méthode décrite par TRESSL et JENNING (1972) (fig. 2).

Dans un ballon de deux litres contenant un litre de pulpe de mangue diluée au demi et maintenue à 60°C, nous faisons barboter un courant d'azote à 30 ml par minute. L'azote est préalablement purifié par passage sur une colonne remplie de charbon activé et refroidie dans un bain d'azote liquide. Le gaz chargé de constituants volatils et d'eau traverse un réfrigérant puis un tube de 15 cm de long et 2 mm de diamètre intérieur, renfermant 50 mg de polymère à température ambiante. Les composés volatils sont adsorbés sur le polymère. L'opération est poursuivie pendant douze heures en renouvelant la pulpe de mangue toutes les trois heures.

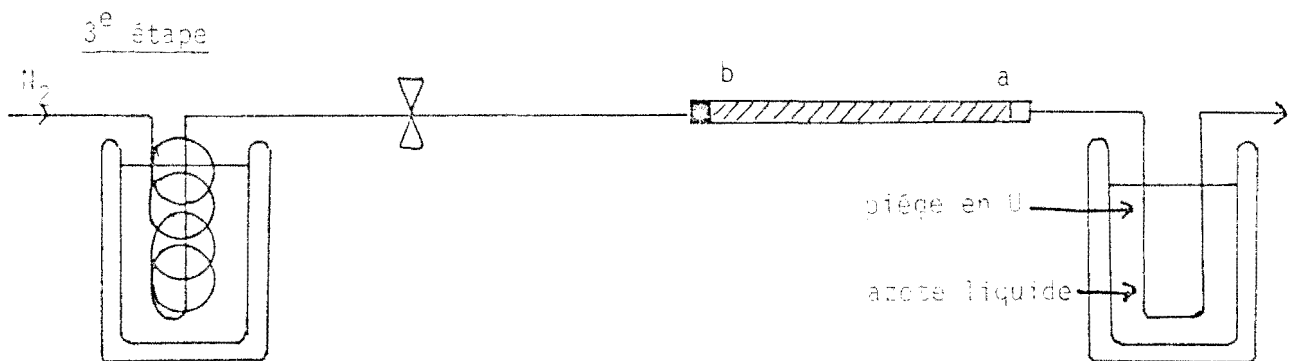
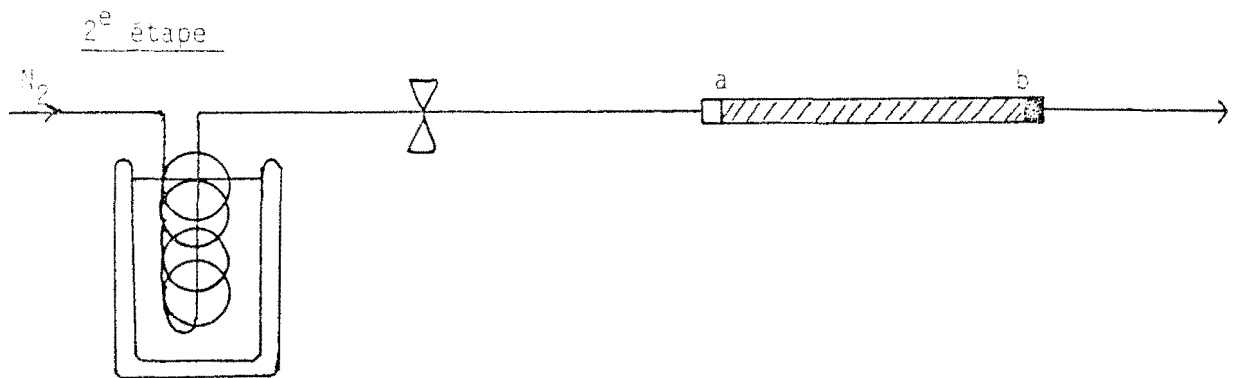
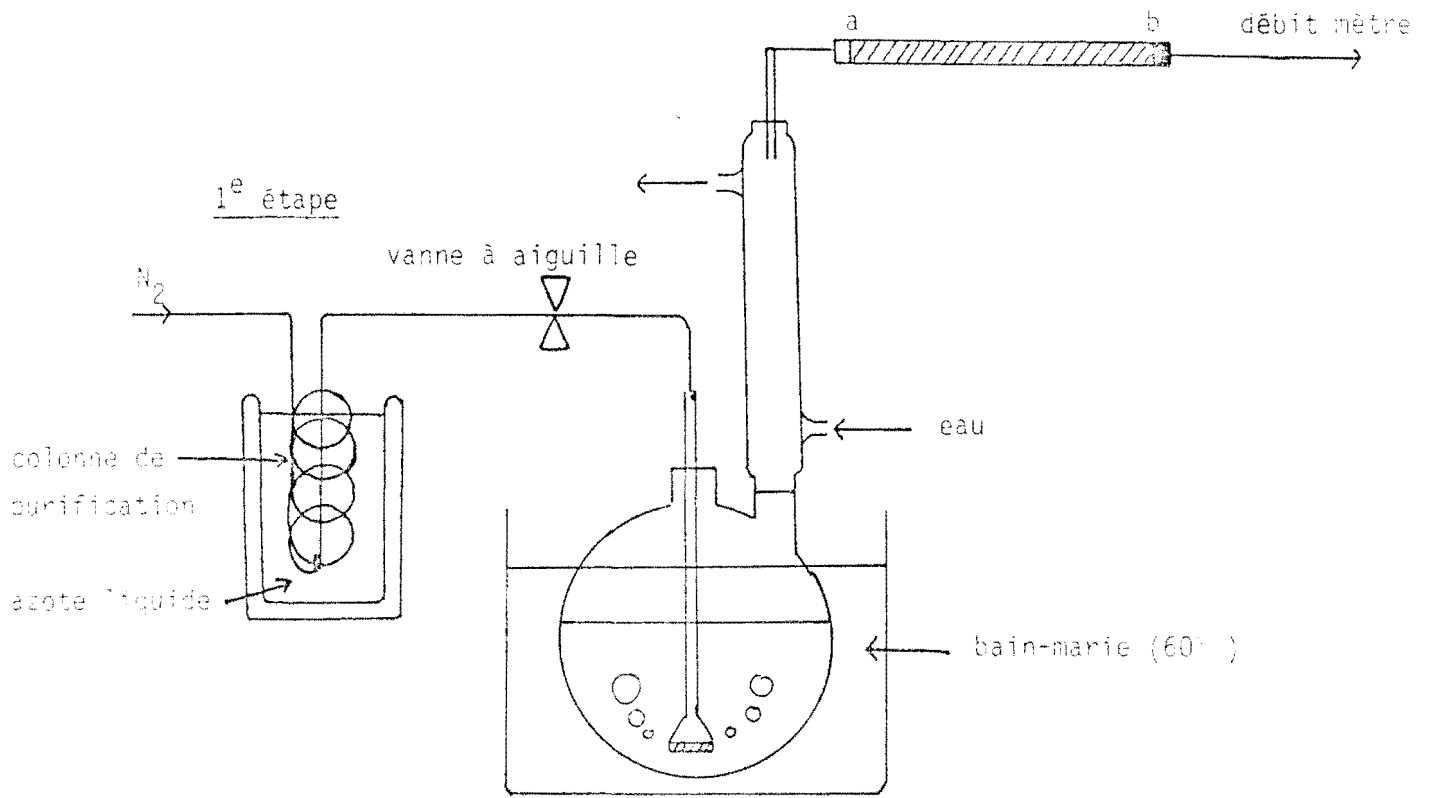


Fig 2 Dispositif utilisé pour le piégeage sur polymères poreux

Dans une deuxième étape le tube est balayé par un courant d'azote à température ambiante pendant vingt minutes afin de désorber l'eau et éventuellement l'éthanol.

Après cela, nous inversons le sens de passage du courant gazeux dans le tube porté à 150°C ; ceci pendant vingt minutes, avec un débit d'azote de 20 ml par minute. Les composés volatils ainsi désorbés, sont piégés dans un tube capillaire en U immergé dans de l'azote liquide. Après avoir recueilli environ 0,5 µl de produit, le piège est scellé à la flamme et conservé au froid en vue d'analyse ultérieure.

Nous avons utilisé trois polymères le Tenax GC, le Porapak Q et le chromosorb 105.

### II-3 Fractionnement sur gel de Silice (PALMER, 1973)

Afin de mieux séparer les constituants volatils, nous avons soumis, après élimination du solvant, l'extrait obtenu par extraction à l'aide du cyclone, à un fractionnement sur gel de Silice.

Le gel de Silice (Merck 60 HR pour la chromatographie sur couches minces) a été séché à 60°C dans une étuve à vide pendant une heure, et refroidi dans un dessiccateur. Une colonne de 20 mm de diamètre intérieur, 250 mm de longueur a été préparée en mélangeant 3 g de Silice avec 1 ml d'eau distillée. Nous ajoutons 25 ml de Fréon 11 (trichlorofluorométhane, point d'ébullition 23,7°C). La suspension est versée dans la colonne.

Après un jour de décantation et rinçage du gel par 10 ml de Fréon froid, nous déposons l'échantillon (50 µl d'extrait) en tête de colonne. Toutes les opérations se déroulent à 4°C afin d'éviter des pertes par volatilisation et réactions chimiques.

L'élution s'effectue à la même température par du

- Fréon 11 : 10 ml
- Fréon 11 + éther diéthylique (20% V/V) : 10 ml
- Fréon 11 + éther diéthylique (40% V/V) : 10 ml
- éther diéthylique pur : 25 ml

Nous recueillons des fractions de 2 ml et l'excès de solvant est évaporé sous un léger courant d'azote.

Nous avons collecté 25 tubes dont les contenus sont regroupés selon les odeurs ; ainsi nous avons obtenus cinq fractions :

- fraction 1 ( $F_1$ )      4 à 6
- fraction 2 ( $F_2$ )      7 à 11
- fraction 3 ( $F_3$ )      12 à 15
- fraction 4 ( $F_4$ )      16 à 19
- fraction 5 ( $F_5$ )      20 à 25

#### II-4 Traitement thermique

Nous avons utilisé le montage schématisé fig. 3. Il se compose :

- d'un ballon de 6 litres à 3 tubulures.
- d'un agitateur mécanique
- d'un bain-marie à l'huile de Silicone Rhodorsil
- d'un réfrigérant pour éviter toute perte éventuelle de composés volatils.

Afin de mettre en évidence, de façon non ambiguë les modifications induites par le traitement thermique, nous avons volontairement choisi une température et des temps de traitement élevés : 100°C pendant 1 heure et 3 heures.

En réalité la durée de chauffage à cette température est inférieure puisqu'il faut tenir compte de la montée en température du système (fig. 4). Néanmoins, pour des raisons de commodité, nous considérons le temps total de traitement : 1 heure et 3 heures. Dans les deux cas nous avons utilisé 3 litres de pulpe non diluée.

#### II-5 Chromatographie en phase gazeuse

Nous avons utilisé un appareil Varian Aerograph modèle 2 400 muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les séparations ont été effectuées sur colonne capillaire WCOT en verre de 60 m de long et 0,5 mm de diamètre intérieur, garnie de Carbowax 20 M. Les conditions étaient les suivantes :

- température initiale 70°C maintenue pendant 10 minutes puis programmation à 2°C/minute.
- débit de gaz vecteur ( $N_2$ ) : 7 ml/minute.
- débit hydrogène : 30 ml/minute.
- débit d'air : 200 ml/minute.
- température de l'injecteur 220°C et 240°C pour le détecteur.
- vitesse de déroulement du papier 1 cm/minute.

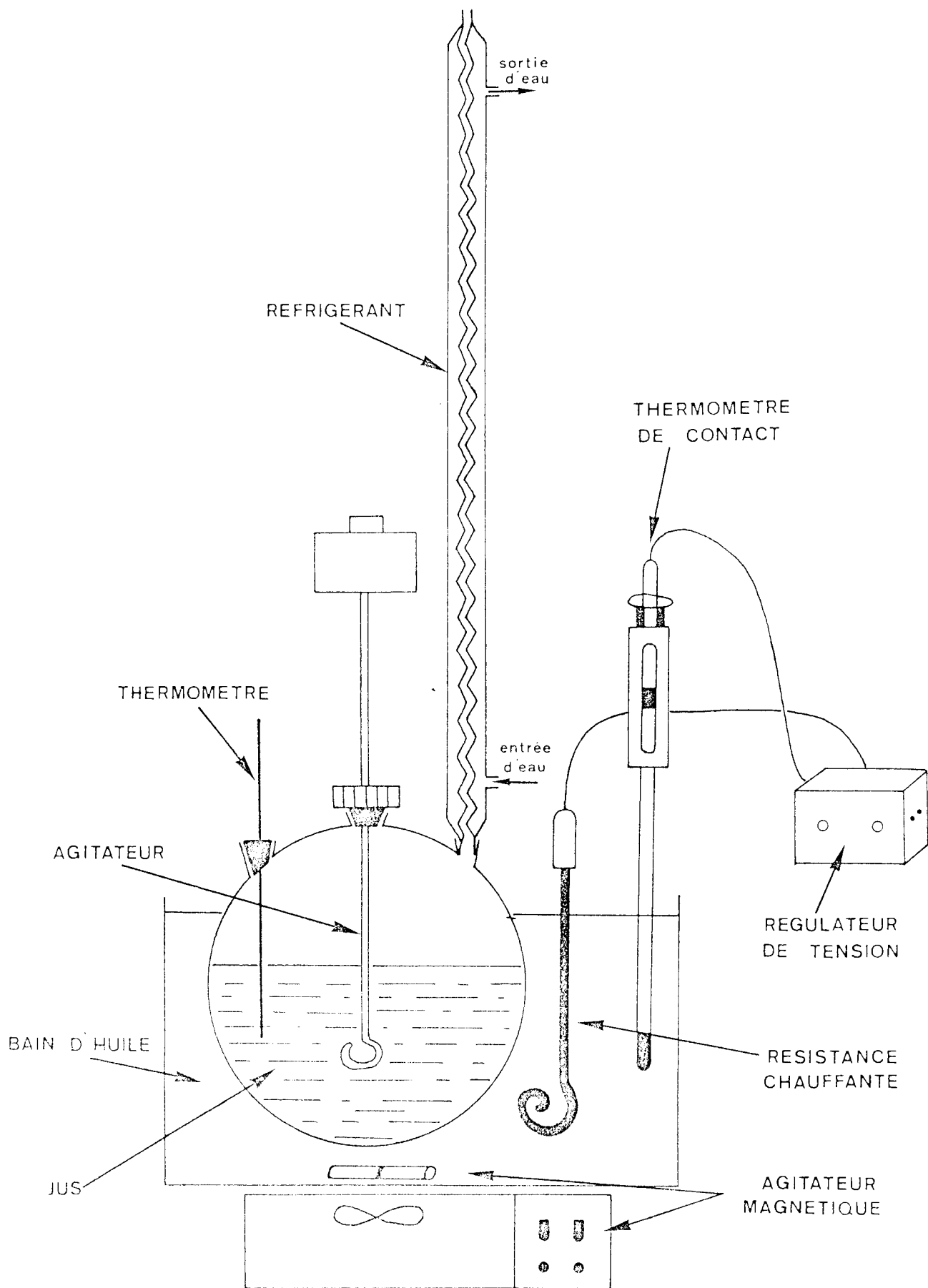


Fig 3 Dispositif du traitement thermique.

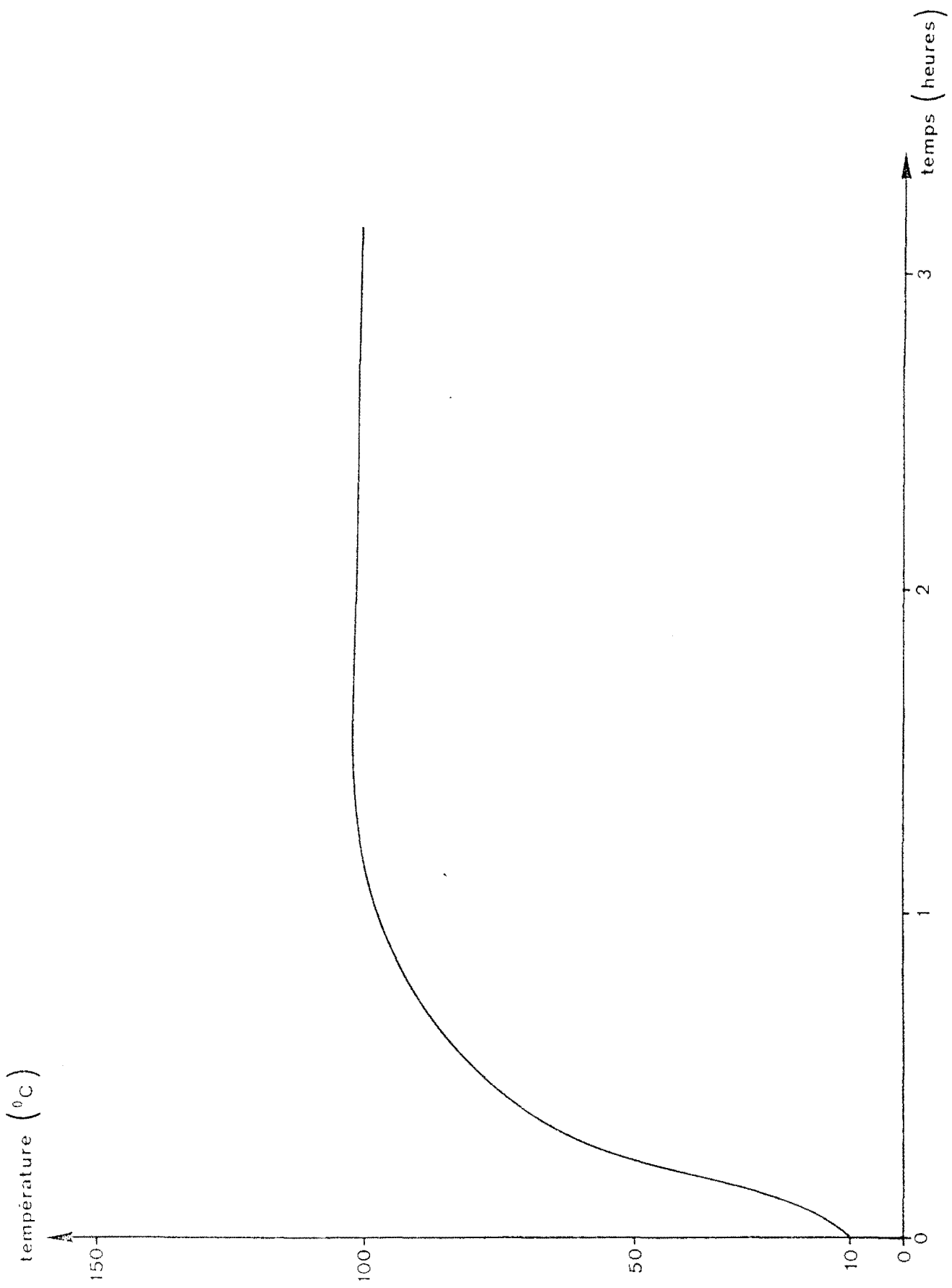


Fig 4 Evolution de la température de la pulpe de manqué en fonction du temps de chauffage .

L'injection (0,2 µl) est faite en tête de colonne, aucun dispositif de division n'est utilisé.

### II-6 Couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

Nous avons utilisé un chromatographe type PYE UNICAM couplé à un spectromètre de masse LKB 2097\*.

La colonne capillaire est la même que celle utilisée en CPV, les conditions opératoires étant les mêmes :

- la température de la source était de 270°C
- température du séparateur 260°C
- pression gaz vecteur 0,5 bars
- énergie d'ionisation 70 eV

Certaines mesures ont été effectuées sur un appareil Ribermag R 10-10\*\*.

Les composés ont été identifiés en comparant leur spectre de masse avec des spectres de référence publiés par ailleurs :

- soit manuellement
- soit par recherche en librairie à l'aide des systèmes informatiques dont sont équipés les deux appareils utilisés.

### II-7 Les pigments caroténoïdes

#### II-7-1 Extraction (FERRY, 1974), (fig. 5)

200 ml d'acétone refroidie ont permis d'extraire jusqu'à l'incolore, les pigments de 10 ml de pulpe. La solution acétonique est transvasée dans une ampoule à décanter et on ajoute 100 ml d'éther de pétrole.

L'addition de quelques gouttes d'eau facilite la séparation des deux phases :

- une phase supérieure : éther de pétrole contenant les chlorophylles et caroténoïdes.
- une phase inférieure : phase acétonique renfermant les xanthophylles ; elle sera soutirée et transvasée dans une deuxième ampoule à décanter dans laquelle 50 ml d'éther de pétrole seront ajoutés. Cette fois l'hypophase sera éliminée et l'épiphase mélangée à la précédente. Ce mélange étheré sera lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination complète de l'acétone.

---

\* Service Spectroscopie de la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

\*\* Laboratoire des Arômes de l'INRA à Dijon.



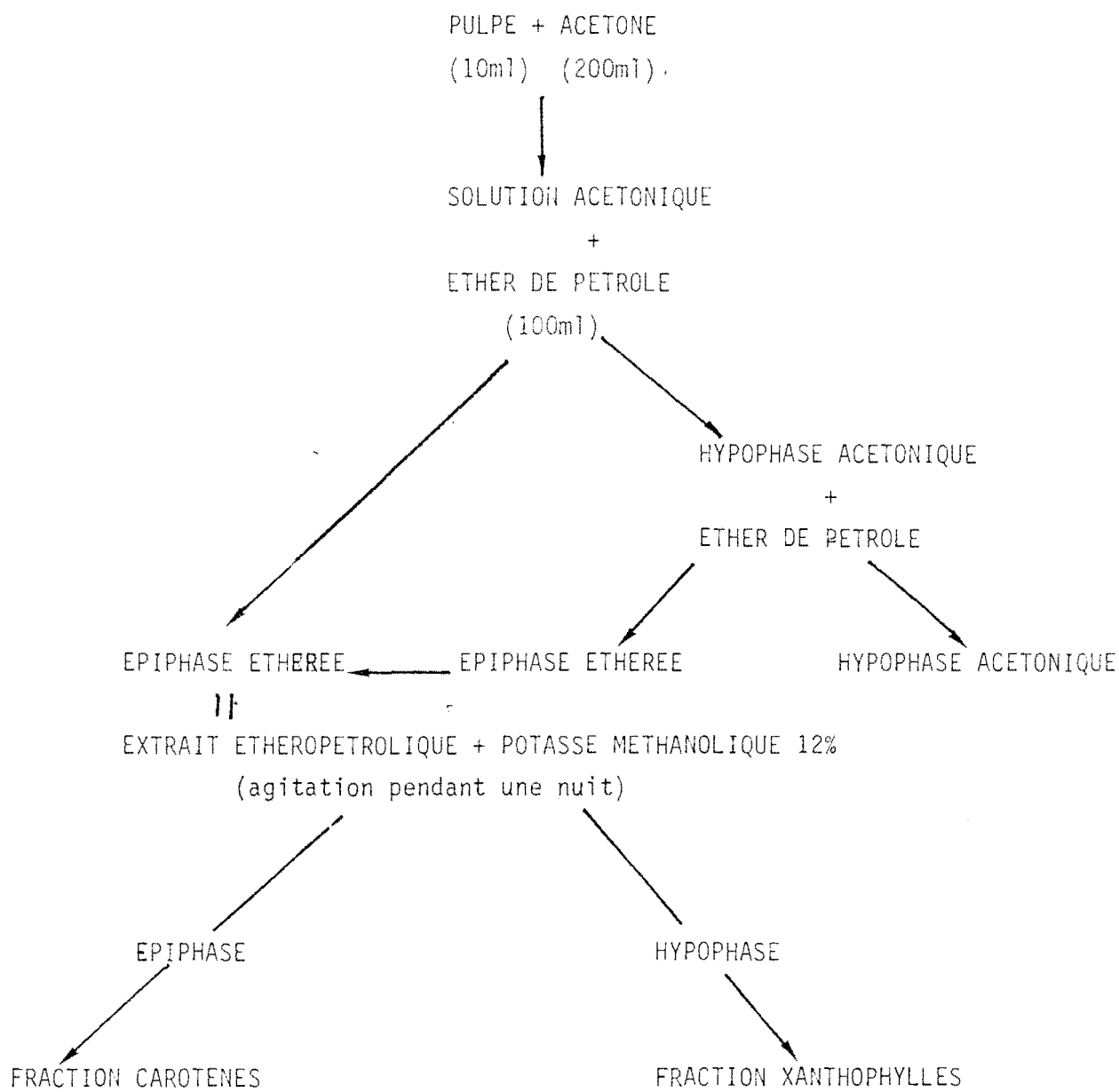


Fig 5 Schema de la methode de séparation des fractions carotènes et xanthophylles (FERRY 1974)

### II-7-2 Saponification et séparation (fig. 5)

L'extrait d'éther de pétrole est saponifié par de l'alcool méthylique contenant 12% de potasse. L'opération se poursuit toute une nuit sous agitation à 4°C. Ceci permet l'élimination des lipides et des chlorophylles. Au repos nous avons formation de deux phases :

- une phase étheropétrolique, elle sera lavée à l'eau distillée, séchée sur du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis concentrée à l'évaporateur rotatif à température de 30°C. Cette solution contient les carotènes.

- une phase méthanolique, elle sera extraite avec 100 ml d'éther éthylique, puis séchée et concentrée à sec au rotavapor. Le résidu qui renferme les xanthophylles sera repris par 11 ml d'éthanol.

### II-8 Techniques d'identification des pigments

#### II-8-1 Spectrophotométrie d'absorption

Les caroténoïdes sont caractérisés par leur spectre d'absorption visible de 400 à 700 nm, dans l'éther de pétrole pour les carotènes et l'éthanol pour les xanthophylles. Les spectres ont été enregistrés au spectrophotomètre BECKMANN DB-GT.

#### II-8-2 Identification des groupements époxydes

Compte tenu des données de la littérature qui signalent la présence chez la mangue de xanthophylles possédant des groupements époxydes en 5,6 et 5,8, nous avons recherché la présence de ces groupements :

- par des réactions colorées dues à l'addition d'HCl (SANDERSON et al., 1971): à 1 volume de solution éthanolique de xanthophylle on ajoute 1/2 volume d'HCl concentré qui donne une coloration bleue.

- par l'étude des déplacements hypsochromes des maximums d'absorption du spectre visible (DAVIES, 1965) en présence d'HCl dilué 0,1 N (quelques gouttes) ; les xanthophylles époxydées 5,6 sont converties en leurs isomères 5,8 (furanoxydes).

#### II-8-3 Résonance magnétique nucléaire\*

Les spectres des xanthophylles ont été obtenus sur un appareil BRUCKER 360 MHz, avec du benzène deutéré ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) comme solvant. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne.

---

\* Les mesures ont été effectuées au Centre de Pharmacologie CNRS-INSERM de Montpellier.

## II-9 Dosage des pigments

### II-9-1 Dosage quantitatif au spectrophotomètre

Nous avons effectué une détermination quantitative des pigments, en mesurant la densité optique au maximum d'absorption

- pour les caroténoïdes à 450 nm ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2505$ )
- pour les xanthophylles à 440 nm ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2580$ )

Les résultats sont exprimés en mg de pigments pour 100 g de pulpe,

### II-9-2 Séparation des pigments par chromatographie liquide haute performance (HPLC)\*

Nous avons utilisé un chromatographe SP 8 000 SPECTRA-PHYSICS comportant

- une pompe à deux pistons commandée par microprocesseur
- un injecteur d'échantillon automatique par boucle de 10  $\mu\text{l}$
- un système de gradient
- un système de dégazage des solvants par hélium
- un détecteur constitué par un spectrophotomètre modèle 770 de SCHOEFFEL réglé à 440 nm.
- un calculateur donnant le temps de rétention et la surface de pic.

#### II-9-2-1 Séparation des carotènes

La séparation des carotènes a été effectuée sur une colonne en acier inoxydable de 250 x 4,6 mm garnie d'oxyde de magnésium (S 120 de Fisher Scientific Company) ; en utilisant un gradient ternaire hexane-acétone contenant 10% de benzène. Le gradient débute avec le mélange hexane/acétone renfermant 10% de benzène (98 : 2) pour se terminer après 20 minutes à 100% d'acétone contenant 10% de benzène.

#### II-9-2-2 Séparation des xanthophylles

Nous avons utilisé une colonne en acier inoxydable de 250 x 4,6 mm garnie d'une phase inverse (RS1L C<sup>18</sup>), avec un système de gradient binaire eau-méthanol, puis méthanol-acétone dans les proportions suivantes

---

\* Ces séparations ont été faites à la Station de Technologie des Produits Végétaux INRA Montfavet.

Temps (min.)	Eau %	Méthanol %	Acétone %
0	10	90	0
30	0	80	20
45	0	70	30
46	10	90	0

II-10 Dosage de l'acide ascorbique (ROE et KUETHER, 1943)

II-10-1 Principe

La pulpe est extraite avec de l'acide métaphosphorique, et l'acide ascorbique présent dans l'extrait est oxydé en acide déhydroascorbique à l'aide du charbon Norit. Après addition de dinitro 2-4 phénylhydrazine, l'osazone rouge formée est dosée au colorimètre.

II-10-2 Extraction

10 ml de pulpe de mangue sont ramenés à 100 ml avec une solution d'acide métaphosphorique à 5 g pour 100 ml contenant de l'acide acétique à 10% (V/V), après agitation le dosage de l'acide déhydroascorbique avant et après oxydation est effectué sur une partie aliquote du filtrat.

II-10-3 Dosage de l'acide déhydroascorbique

A 4 ml d'extrait, nous ajoutons 1 ml d'une solution de dinitro 2-4 phénylhydrazine à 2 g pour 100 ml d'acide sulfurique 9 N. Après 3 heures d'incubation à 37°C, le mélange est placé dans de la glace. On y ajoute lentement 5 ml d'acide sulfurique à 85% (P/P). L'absorbance est mesurée à 540 nm après 30 minutes de repos à température ambiante.

Des témoins sont préparés par addition de réactif dinitro 2-4 phénylhydrazine après acidification.

La courbe d'étalonnage est obtenue à partir d'une solution d'acide ascorbique à 4 mg pour 100 ml d'une solution d'acide métaphosphorique précédemment utilisé pour l'extraction.

II-10-4 Dosage de l'acide ascorbique

25 ml d'extrait sont traités par 0,5 g de charbon Norit. Après 5 minutes d'agitation, le mélange est filtré et le dosage est effectué sur une partie aliquote du filtrat.

Remarque : Le charbon Norit oxyde l'acide ascorbique en acide déhydro-ascorbique, il permet aussi la clarification de l'extrait et l'élimination des substances interférantes, que d'autres oxydants tel que le brome n'enlèvent pas.

## C H A P I T R E II

### - ETUDE DES CONSTITUANTS VOLATILS DE LA MANGUE -

Très peu d'études ont été consacrées aux composés volatils de la mangue, de sorte que nous n'avons pu dénombrer à l'heure actuelle, qu'une soixantaine de constituants dont la plupart sont des hydrocarbures terpéniques.

Le mérite des premiers résultats obtenus dans ce domaine revient à HUNTER et al. (1974) qui ont étudié les composés volatils de la pulpe de mangue en conserve. Après isolement et analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPV-SM), ils ont identifié 41 composés : terpènes, esters, lactones, alcools et composés divers.

DIAZ (1976) a étudié sur quatre variétés de mangue (EDWARD, PALMER, KEITT et ZILL) la relation possible entre les constituants volatils et leurs précurseurs dans les fruits verts et dans ceux mûris en atmosphère contrôlée. Les analyses par CPV-SM lui ont permis d'identifier 15 composés dont des terpènes, aldéhydes, cétones et alcools.

Mac LEOD et GONZALEZ de TROCONIS (1982) indiquent que les hydrocarbures terpéniques représentaient 68% des constituants volatils de l'essence de mangue (8 monoterpènes 54%, 4 sesquiterpènes 14%). Ils soulignent le rôle important du  $\beta$ -carène et du diméthylstyrène dans l'arôme de ce fruit.

Après traitement enzymatique de la pulpe de mangue, IDSTEIN et SCHREIER (1983) notent, dans la fraction aromatique, l'importance des hydrocarbures terpéniques ; ceci est également vrai avant traitement.

Les constituants volatils trouvés par différents auteurs sont regroupés dans le tableau 5.

Les techniques d'isolement des composés volatils, utilisées par les auteurs cités précédemment : distillation sous vide et extraction au solvant d'une part, fractionnement sur gel d'autre part, n'ont peut être pas permis de mettre en évidence certains constituants.

Ainsi, nous avons pensé que des résultats intéressants concernant les composés les plus volatils pouvaient être obtenus en utilisant la technique d'adsorption sur polymère poreux.

#### I- Constituants volatils piégés sur polymère poreux

##### I-1 Rappel bibliographique

Certains supports solides sont capables de fixer sélectivement des composés présents dans les fluides qui les traversent. Les liaisons impliquées dans de tels phénomènes peuvent être physiques (adsorption) ou chimiques (chimisorption). Dans le cas de l'adsorption, les liaisons qui s'établissent peuvent être facilement rompues, car il s'agit d'interactions de faible énergie facilement réversibles.

Les adsorbants couramment utilisés sont les suivants : alumine, gel de silice, tamis moléculaire, différents charbons (charbon activé, charbon animal), polymères poreux.

Les composés ainsi adsorbés peuvent être facilement libérés par l'adsorbant sous forme non modifiée ; ceci peut se faire de plusieurs façons : soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit en élevant la température, soit encore en éluant à l'aide d'un solvant qui est moins fortement retenu par l'adsorbant.

La concentration des composés volatils par adsorption-désorption est une technique qui est actuellement très utilisée. Elle permet de recueillir sous forme liquide et à l'état pur des quantités de produits volatils suffisamment importantes pour pouvoir être manipulées par la suite : transfert sur colonne chromatographique, prise de spectre ...

TABLEAU 5 : Composés volatils précédemment identifiés à partir de la mangue.

<u>Hydrocarbures :</u>	<u>Alcools :</u>
Cyclopentane (a)	Butanol (a)
Méthyl-cyclohexane (c)	Alcool isoamylique (a)
Isopropyl-bicycloheptane (b)	Linalol (a)
Octane (c)	$\alpha$ -Terpinéol (a)
Diméthyl-cyclohexane (c)	Terpinen-4 ol (a)
$\alpha$ -Pinène (c,d)	Phényléthanol (a)
Toluène (c)	Hexadécanol (b)
$\Delta_3$ -Carène (b,c)	Ledol (b)
$\alpha$ -Phellandrène (c)	<u>Lactones :</u>
Limonène (a,c,d)	Butyrolactone (a)
$\beta$ -Phellandrène (c)	$\alpha$ -Méthylbutyrolactone (a)
cis-Ocimène (a,c,d)	$\gamma$ -Hexalactone (a)
trans-Ocimène (a,d)	$\gamma$ -Heptalactone (a)
cis-Allocimène (a)	$\gamma$ -Octalactone (a)
trans-Allocimène (a)	$\delta$ -Octalactone (a)
$\gamma$ -Terpinène (b,c)	$\gamma$ -Nonalactone (a)
Myrcène (a,d)	$\gamma$ -Decalactone (a)
p-Cymène (c)	<u>Composés carbonylés :</u>
Diméthylstyrène (c)	Acétoïne (a)
$\beta$ -Caryophyllène (a,b,c,d)	Furfural (a,c)
$\alpha$ -Humulène (a,b,c,d)	Acétyl-2 furanne (a,c)
Valencène (c)	Méthyl-5 furfural (a,c)
$\beta$ -Selinène	Benzaldéhyde (c)
Méthylpropénylbenzène (c)	Acétophénone (c)
Méthyl-2 heptadécane (b)	Phénylacétaldéhyde (c)
Octyl-9 heptadécane (b)	$\beta$ -Ionone (a)
Tétraméthyl-2,6,10,10 hexadécane (b)	Diméthyl-2,5 méthoxy-4 furan-3 one (a)
Tétraméthyl-2,6,11,15 hexadécane (b)	Diméthyl-2,5 (2H) furan-3 one (a)
Tétraméthyl-2,6,10,15 heptadécane (b)	Tétradécanal (b)
<u>Esters :</u>	Heptadécanone-9 (b)
Acétate d'éthyle (a)	<u>Acides :</u>
Pyruvate de méthyle (a)	Acide acétique (a)
Butyrate de n-butyle (a)	<u>Divers :</u>
Butyrate d'isobutyle (a)	cis-Oxyde de linalol (a)
Butyrate d'isoamyle (a)	trans-Oxyde de linalol (a)
Décanoate d'éthyle (a)	Sulfure de diméthyle (c)
Laurate d'éthyle (a)	Trichloroéthylène (c)

(a) - HUNTER et al ( 1974 ).

(b) - DIAZ ( 1976 ).

(c) - MacLEOD et GONZALEZ de TROCONIS ( 1982 ).

(d) - IDSTEIN et SCHREIER ( 1983 ).



Cette méthode a été mise au point par TURK et NESSER (1953) pour l'étude des composés aromatiques du citron. Elle a été ensuite expérimentée par d'autres auteurs, notamment par TRESSL et JENNINGS (1972) pour les composés volatils de la banane ; GILL et NOBLE (1974) pour ceux de la pulpe de tomate ; TASSAN et RUSSELL (1974) pour le café.

PAILLARD et al. (1970) ont, après étude de plusieurs adsorbants, retenu le charbon activé qui présente l'avantage, par rapport aux tamis moléculaires de ne pas trop fixer la vapeur d'eau. ANGILINI et PFLUG (1967) ont comparé par chromatographie, la désorption des composés à partir du charbon activé par chauffage sous vide et élution à l'aide de solvant, ils obtiennent pratiquement les mêmes résultats. Cependant, COLE (1980) signale que la désorption par la chaleur est plus efficace que l'élution, et que les polymères tels que Porapak Q et Tenax GC ont un avantage sur les charbons car leur pouvoir de rétention d'eau est très faible.

En général, l'eau qui est un constituant majeur et important des produits alimentaires, devient un facteur indésirable au cours des analyses chromatographiques des composés volatils, plus spécialement au niveau des colonnes capillaires en verre. Ainsi, SCHULTZ et al. (1971) ont utilisé une précolonne pour éviter la vapeur d'eau dans l'analyse des composés volatils de l'orange.

Outre l'eau, les boissons alcooliques renferment une quantité importante d'éthanol et des concentrations relativement faibles de constituants volatils ; l'alcool devient ainsi, au cours des analyses un facteur limitant la concentration des composés mineurs. De ce fait, WILLIAM et al. (1978) préconisent pour l'étude des composés volatils de ces boissons l'utilisation des polymères poreux qui ont une faible rétention et pour l'eau et pour l'éthanol.

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des polymères poreux a pris de plus en plus d'importance (SCHAEFER, 1981). Les plus fréquemment utilisés sont :

- Tenax GC, polymère d'oxyde de diphenylène-2,6
- Porapak Q, copolymère d'éthylvinylbenzène et de divinylbenzène
- Chromosorb 105, copolymère de styrène et de vinylbenzène.

Chaque polymère a sa spécificité, cependant le Tenax GC a été très souvent utilisé (BUCKHOLZ et al., 1980 ; MAZZA et al., 1980 ; KANEKO et al., 1980

CHU CHIN CHEN et al., 1982) à cause de sa bonne stabilité thermique. Il conviendrait mieux pour les composés volatils à point d'ébullition élevé (TSUGIYA et al., 1979). WITHYCOMBE et al. (1978) ont comparé plusieurs polymères pour piéger les composés volatils de protéines végétales hydrolysées (H.V.P.) ; ils ont constaté que parmi les trois polymères : Chromosorb 105, Porapak Q et Tenax GC, les composés adsorbés par le Tenax GC reflétaient le plus, les caractéristiques de l'arôme des H.V.P. CROS et al. (1979) déterminent le profil chromatographique de la fraction volatile du café après adsorption sur du Tenax GC ; ils signalent que c'est un produit hydrophobe qui résiste à de hautes températures (375°C).

Certains travaux ont été effectués sur Porapak Q : ceux de JENNINGS et al. (1972) sur les composés volatils de boissons alcooliques, de BERTUCCIOLI et MONTEDORO (1974) sur l'espace de tête du vin. Ce polymère a été choisi par d'autres auteurs TASSAN et RUSSELL (1974), GILL et NOBLE (1974), COLE (1980).

Quant au Chromosorb 105, il a été moins utilisé que le Tenax GC mais reste tout de même intéressant. Il peut être conditionné jusqu'à 225°C pendant 12 à 24 heures et il reste stable (MURRAY, 1977). WILLIAM et STRAUSS (1977), MURRAY (1977) ont adsorbé les composés volatils de boissons alcooliques sur cet adsorbant.

Si la technique d'adsorption de constituants volatils sur polymère poreux est un procédé qui est largement utilisé, il n'en demeure pas moins que quelques problèmes peuvent se poser au moment de la désorption par chauffage. LEWIS et al. (1980) signalent la présence d'artéfacts qui proviendraient d'un excès de chauffage du Porapak Q et du Tenax GC.

Afin d'obtenir le maximum de renseignements, nous avons effectué les piégeages sur trois polymères différents : Chromosorb 105, Tenax GC et Porapak Q.

### I-2 Piégeage sur Chromosorb 105

Le chromatogramme obtenu après adsorption sur Chromosorb 105 est représenté fig. 6 et le tableau 6 renferme la liste des constituants volatils identifiés.

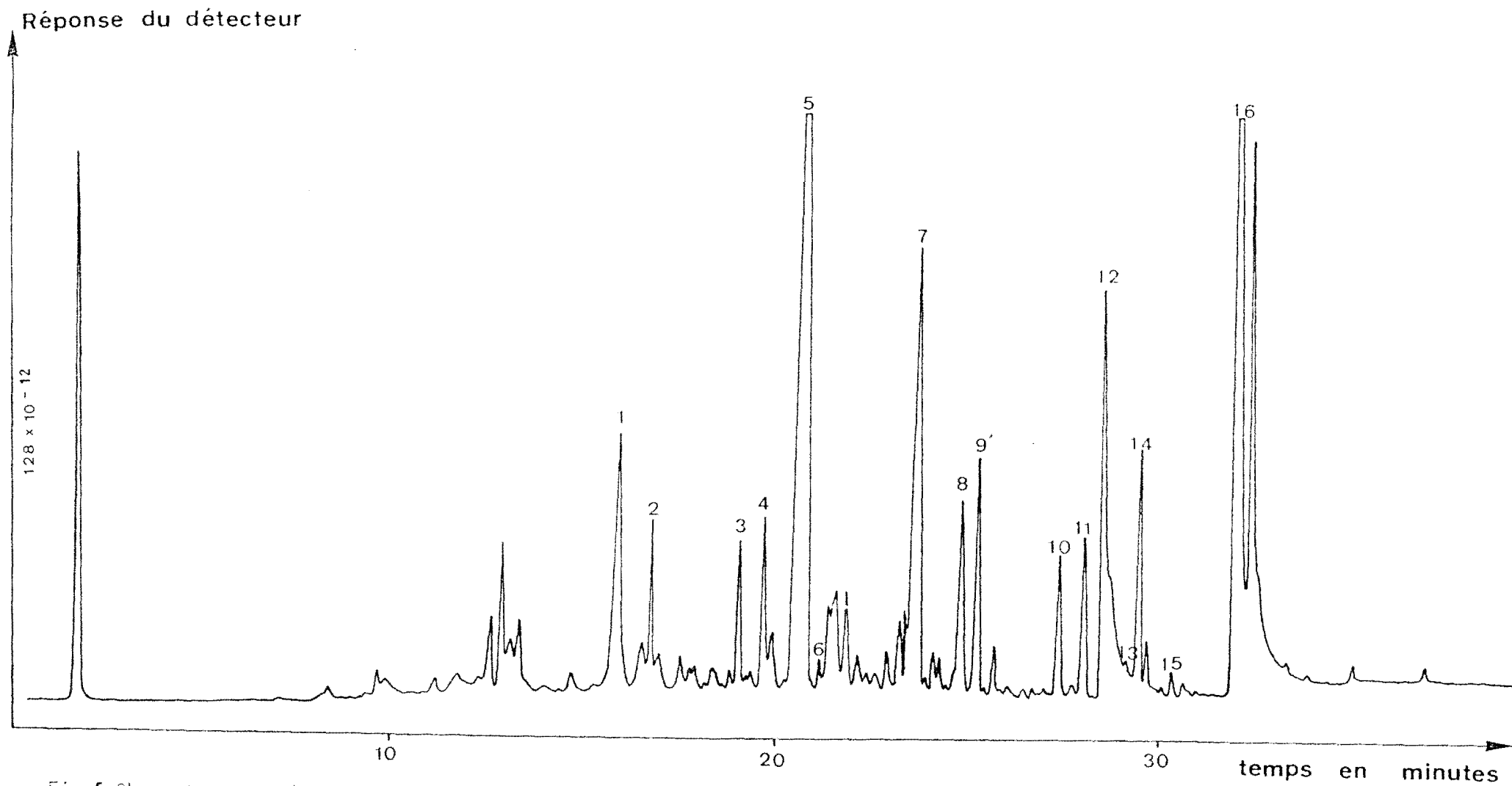


Fig 5 Chromatogramme des composés volatils de la mangue piégés sur Chromosorb 105 .

Tableau 6 : Constituants volatils identifiés après piégeage sur Chromosorb 105.

n° pic	Composés	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM	TR
1	$\alpha$ -pinène	1039	+	+
2	$\alpha$ -fenchène	-	+	-
3	$\beta$ -pinène	1124	+	+
4	myrcène	1156	+	+
5	$\Delta_3$ -carène	1165	+	+
6	$\alpha$ -phellandrène	1177	+	+
7	limonène	1206	+	+
8	$\gamma$ -terpinène	1251	+	+
9	éthyl styrène	-	+	-
10	diméthyl styrène	1278	+	-
11	m-di-éthyl benzène	1339	+	-
12	p-di-éthyl benzène	1353	+	-
13	o-di-éthyl benzène	1372	+	-
14	benzaldéhyde	1502	+	-
15	acétophénone	1627	+	-
16	naphtalène	1728	+	-

Parmi ces composés, nous notons la présence de certains terpènes qui ont été déjà signalés dans la pulpe de mangue :  $\alpha$ -pinène, myrcène,  $\Delta_3$  carène,  $\alpha$ -phellandriène, limonène,  $\gamma$ -terpinène. Par contre, nous avons mis en évidence sept nouveaux composés :  $\alpha$ -Fenchène,  $\beta$ -pinène, ethylstyrène, o, m et p. diethylbenzène et le naphthalène.

L'identification a été faite d'une part par comparaison des spectres de masse obtenus à des spectres de référence et d'autre part par confirmation en CPV: soit par utilisation des indices de rétention, soit par mesure des temps de rétention des composés et de substances de référence.

Le spectre de masse du composé n°2 présente un pic moléculaire à  $m/e = 136$ , un pic de base à  $m/e = 93$  et des fragments importants à  $m/e = 79, 80, 121, 105$  et  $136$ . Il s'agit d'un monoterpène : l' $\alpha$ -Fenchène dont le spectre de masse (fig. 7) est en accord avec ceux publiés par RHYAGE et Von SYDOW (1963) et STENHAGEN et al. (1974).

Le spectre de masse du composé n°3 indique la présence (fig. 8) d'un pic moléculaire à  $m/e = 136$ , d'un pic de base à  $m/e = 93$  et de fragments à  $m/e = 41, 79$  et  $121$ , ce qui laisse penser à un terpène et plus précisément le  $\beta$ -pinène (THOMAS et WILLHALM, 1964). Ceci a été confirmé par la comparaison du temps de rétention de ce composé à celui d'un échantillon authentique de  $\beta$ -pinène. Au point de vue organoleptique, la fraction piégée sur Chromosorb 105 est légèrement parfumée.

### I-3 Piégeage sur Tenax GC

Nous avons obtenu le chromatogramme représenté fig. 9, il s'agit du courant ionique total normalisé sur le pic le plus important. Les composés qui ont été identifiés à partir de leur spectre de masse sont rassemblés dans le tableau 7.

Nous constatons la présence d'un aldéhyde, de sesquiterpènes et de terpènes isolés par ailleurs sur Chromosorb 105.

Nous notons dans cet extrait, cinq composés qui n'avaient pas été signalés jusqu'à présent dans la pulpe de mangue : l'hexanal, l' $\alpha$ -copaène, le  $\beta$ -farnésène, l'eremophilène, qui représente de loin le composé le plus important, et l'alloaromadendrène.

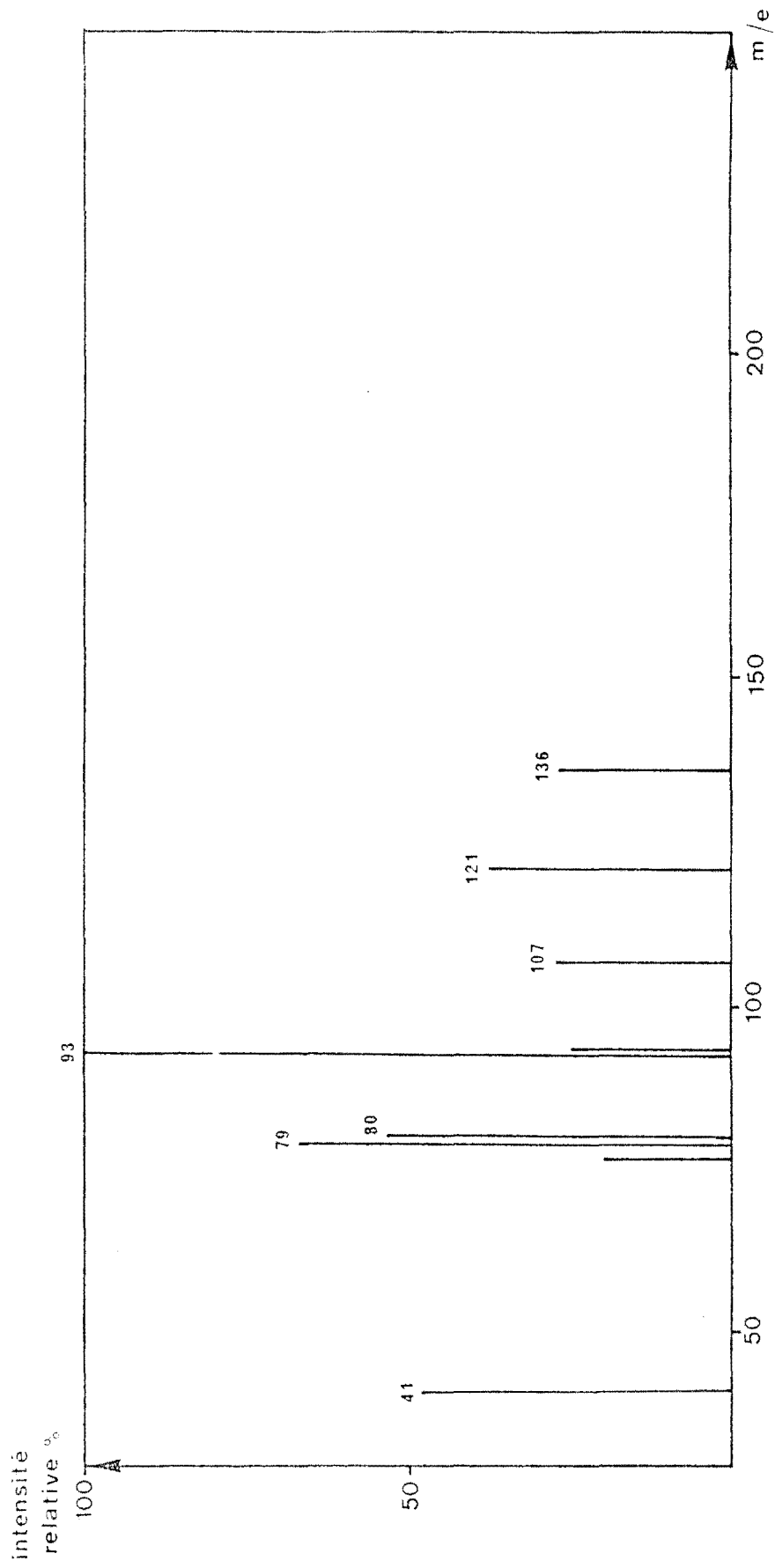


Fig 7 Spectre de masse de l' $\alpha$ -fenchène.

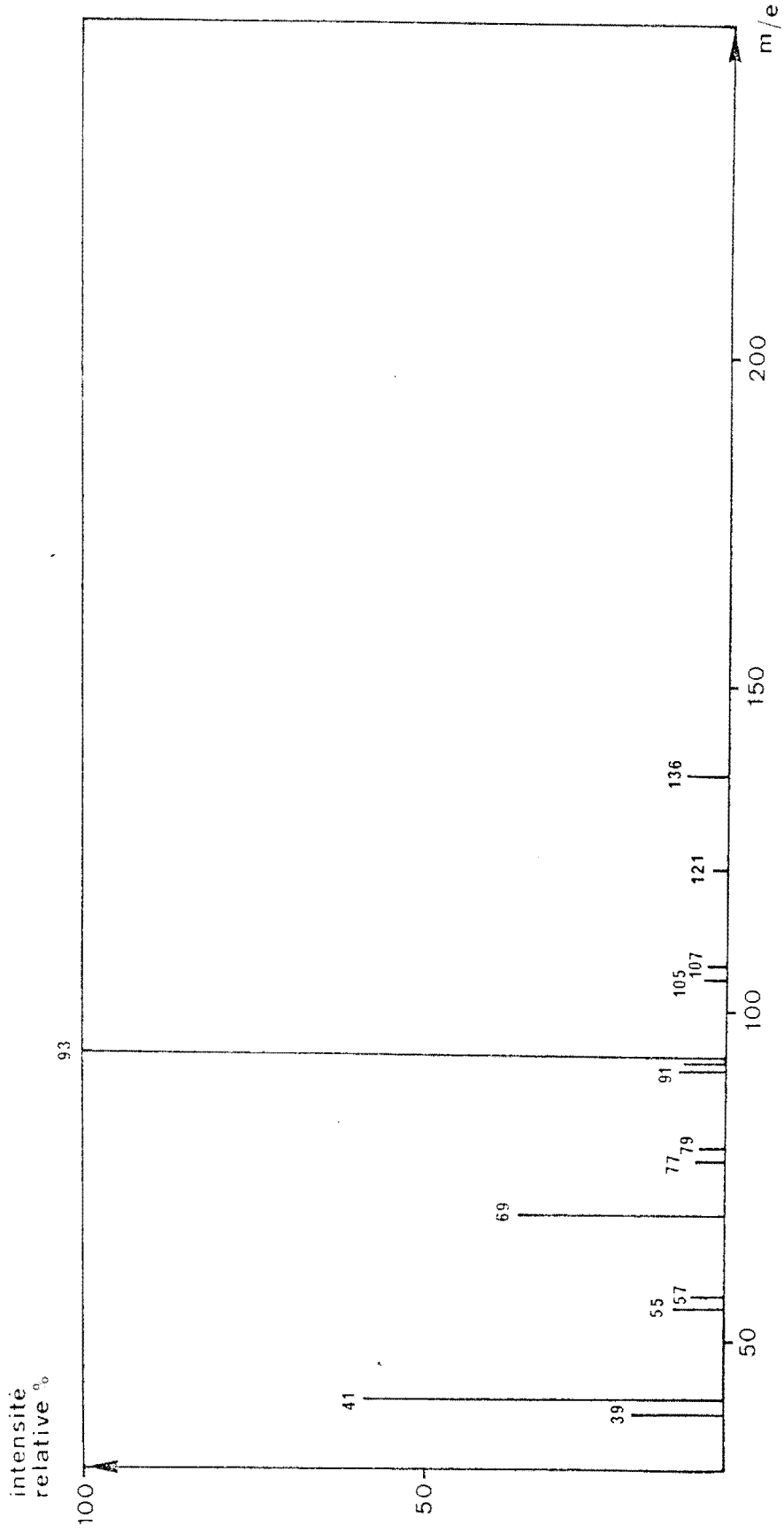


Fig 8 Spectre de masse du  $\beta$ -pinène .

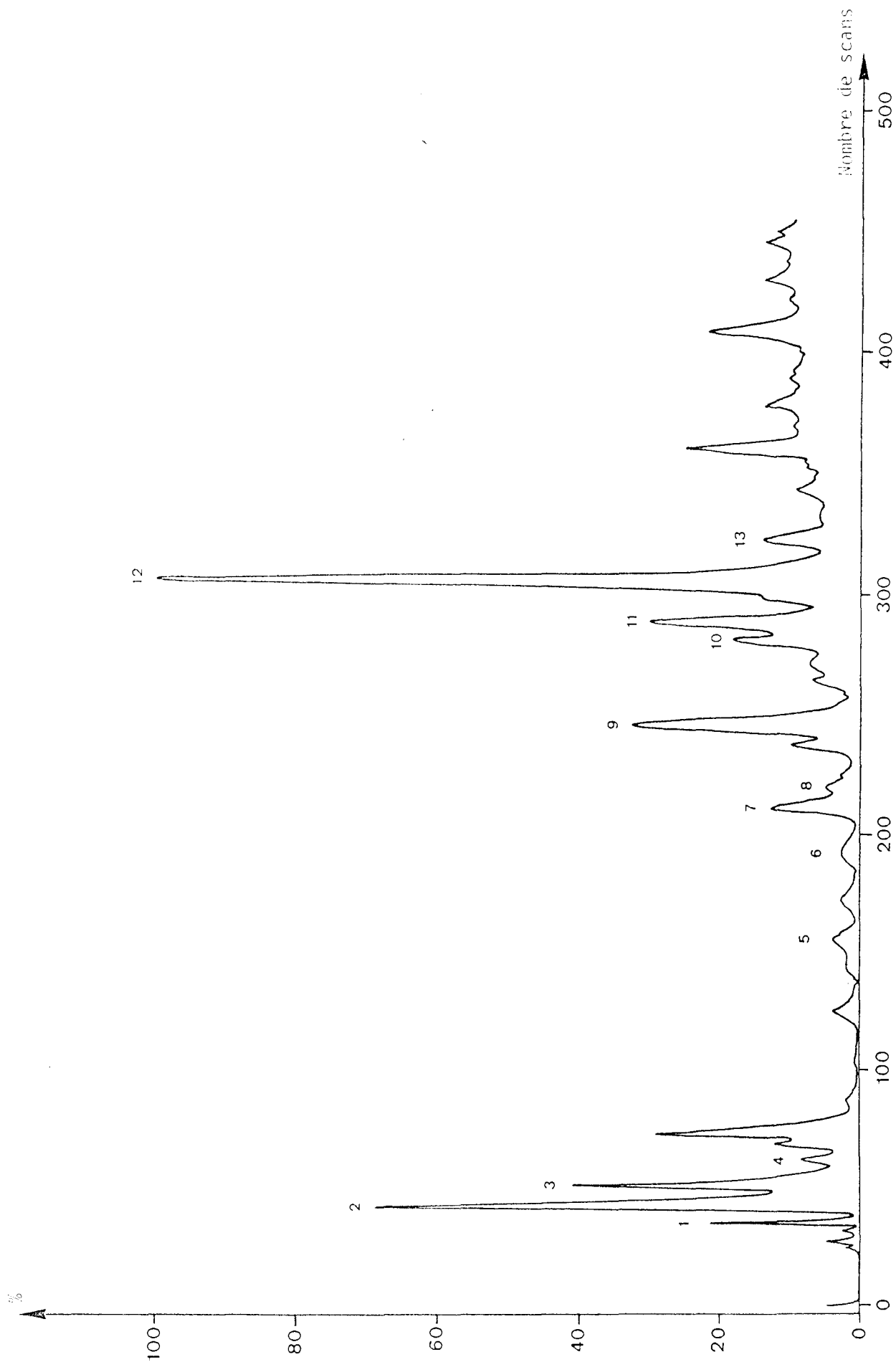


Fig. 6 Chromatogramme des composés volatils de la mangue piégés sur Tenax GC.



Tableau 7 : Constituants volatils identifiés après adsorption sur Tenax GC.

n° pic	Composés	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM	TR
1	hexanal	1084	+	+
2	$\Delta_3$ -carène	1165	+	+
3	limonène	1206	+	+
4	$\gamma$ -terpinène	1251	+	+
5	octanoate d'éthyle	1423	+	-
6	$\alpha$ -copaène	1519	+	-
7	sesquiterpène	-	+	-
8	$\beta$ -farnesène	-	+	-
9	cis caryophyllène	1618	+	-
10	sesquiterpène	-	+	-
11	sesquiterpène	-	+	-
12	éremophilène	-	+	-
13	alloaromadendrène	-	+	-

Le spectre de masse du constituant n°6 présente à côté d'un pic de base à  $m/e = 161$ , des fragments à  $m/e = 119, 105, 93, 41, 121$  et un pic moléculaire à  $m/e = 204$ . Ce qui laisse supposer qu'il s'agit d'un sesquiterpène, le spectre de masse (fig. 10) comparable avec celui donné par STENHAGEN et al. (1974) pour l' $\alpha$ -copaène. L'indice de rétention de ce composé est tout à fait comparable avec cette attribution.

Le spectre du composé n°8 (fig. 11) donne un pic de base à  $m/e = 41$ , des fragments à  $m/e = 69, 93$  et un pic moléculaire faible à  $m/e = 204$ . Ce spectre est identique à celui du  $\beta$ -farnesène (STENHAGEN et al., 1974).

Dans cet extrait le composé le plus important correspond au pic n°12. A côté du pic de base  $m/e = 107$ , nous avons des fragments très importants (à des intensités relatives presque égales) à  $m/e = 41, 79, 91, 93, 105, 119, 161$  et d'autres un peu plus faibles à  $204, 189, 147 \dots$  Ce spectre (fig. 12) est sans ambiguïté possible celui de l'érémophilène publié par STENHAGEN et al. (1974).

Le composé n°13 possède un spectre de masse (fig. 13) avec un pic de base à  $m/e = 161$ , un pic moléculaire relativement important à  $m/e = 204$  et des fragments à  $m/e = 41, 55, 91, 93, 105, 119$ . Cette fragmentation caractéristique d'un sesquiterpène, correspond à celle de l'alloaromadendrène (STENHAGEN et al., 1974).

Faute d'échantillons de référence, il ne nous a pas été possible de confirmer les attributions de l' $\alpha$ -copaène, du  $\beta$ -farnesène, de l'érémophilène et de l'alloaromadendrène.

Les composés n°7, n°10 et n°11 présentent des spectres de masse avec des pics moléculaires à  $m/e = 204$ , des fragments à  $m/e = 189, 161, 147, 133, 121, 105, 93, 91, 55, 41$  ; coupures caractéristiques des sesquiterpènes. Compte tenu de la complexité des spectres nous n'avons pas pu les identifier.

Enfin, le pic n°5 possède un spectre avec un pic de base à  $m/e = 88$  et des fragments à  $m/e = 101, 127, 73$ . Ce qui laisse supposer la présence d'un ester et plus particulièrement du caprylate d'éthyle (CORNU et MASSOT, 1975). Ceci a été confirmé par comparaison de son temps de rétention à celui d'un échantillon authentique.

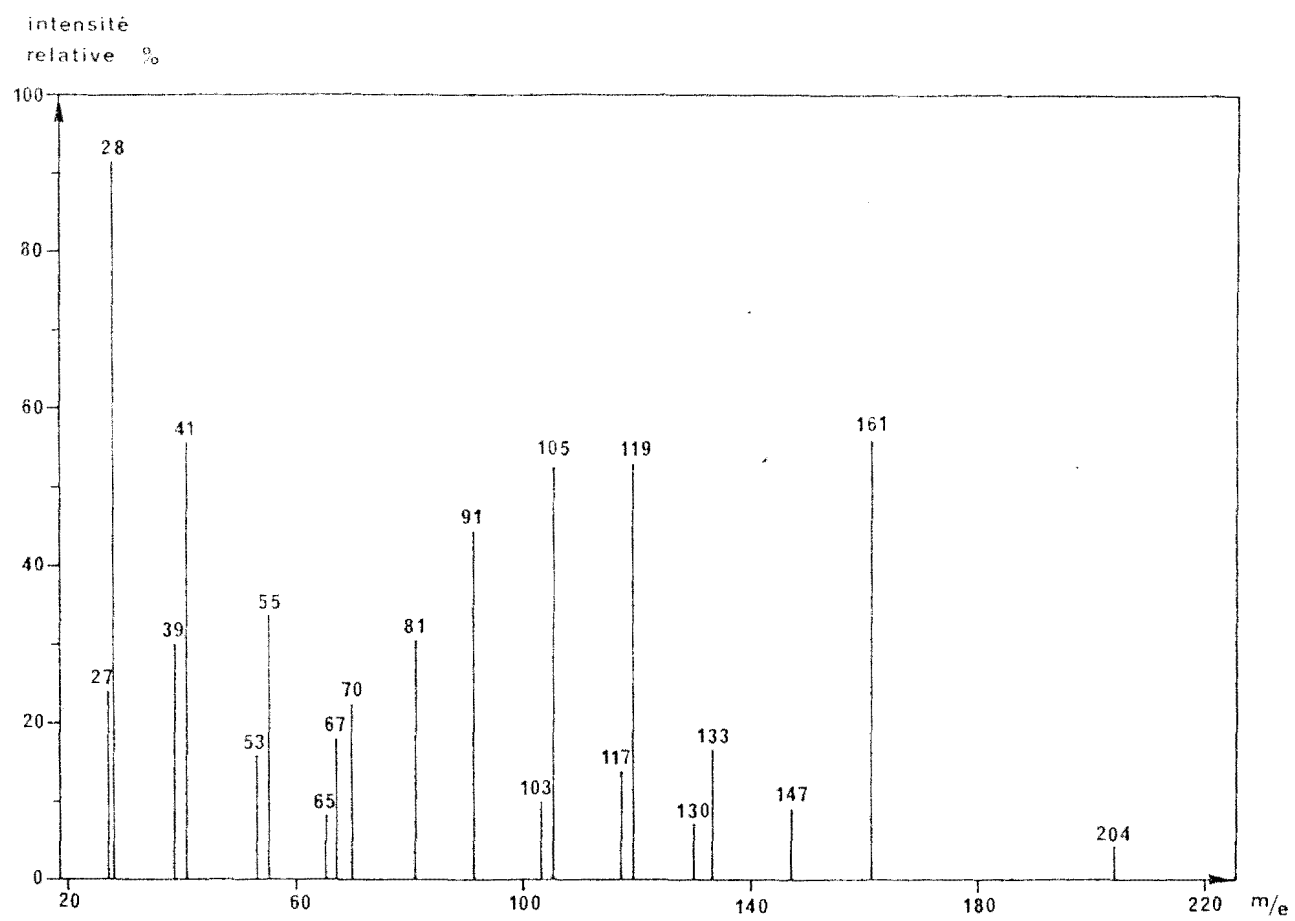


Fig 10 Spectre de masse de l' $\alpha$ -copaène.

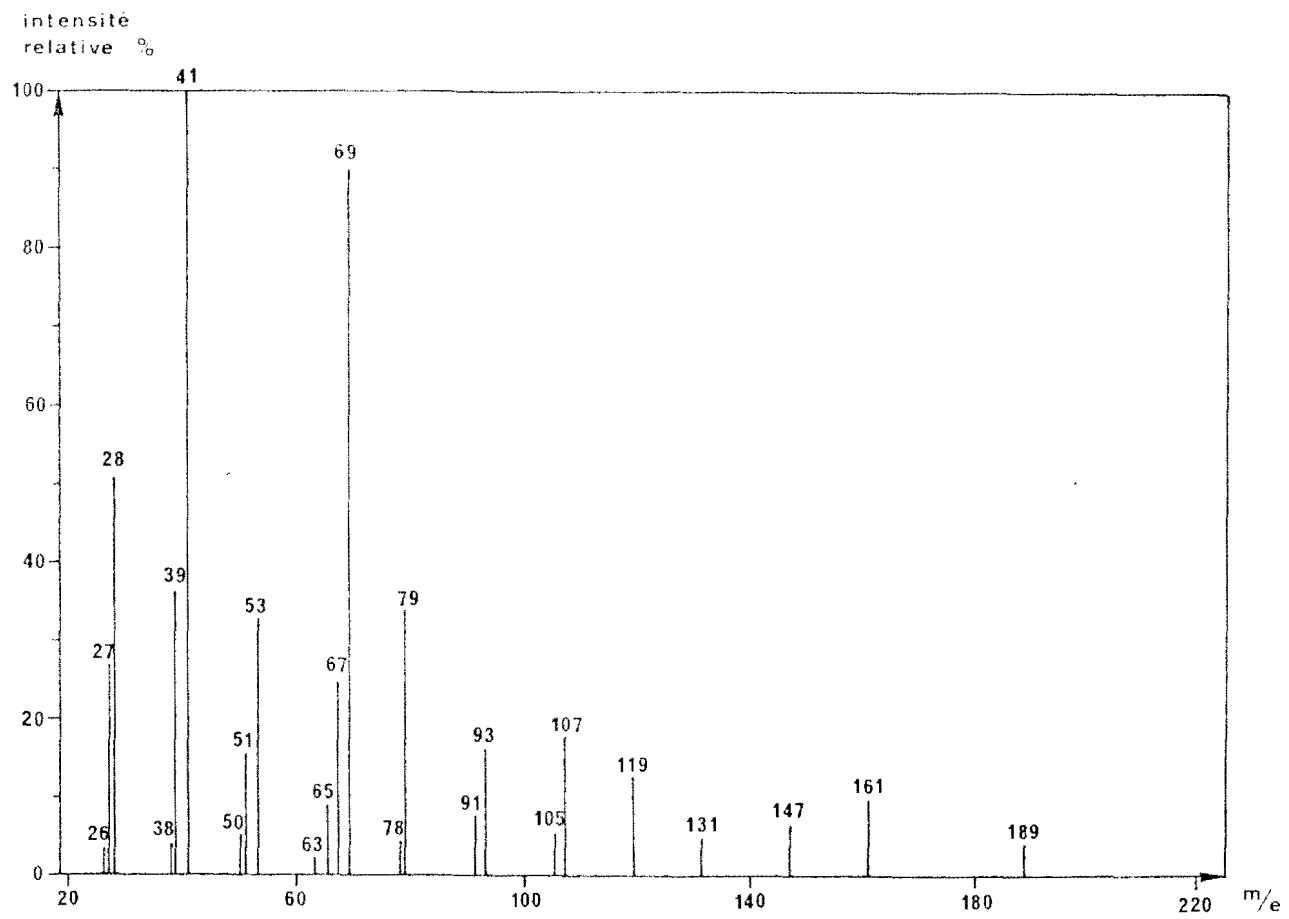


Fig 11 Spectre de masse du  $\beta$ -farnésène.

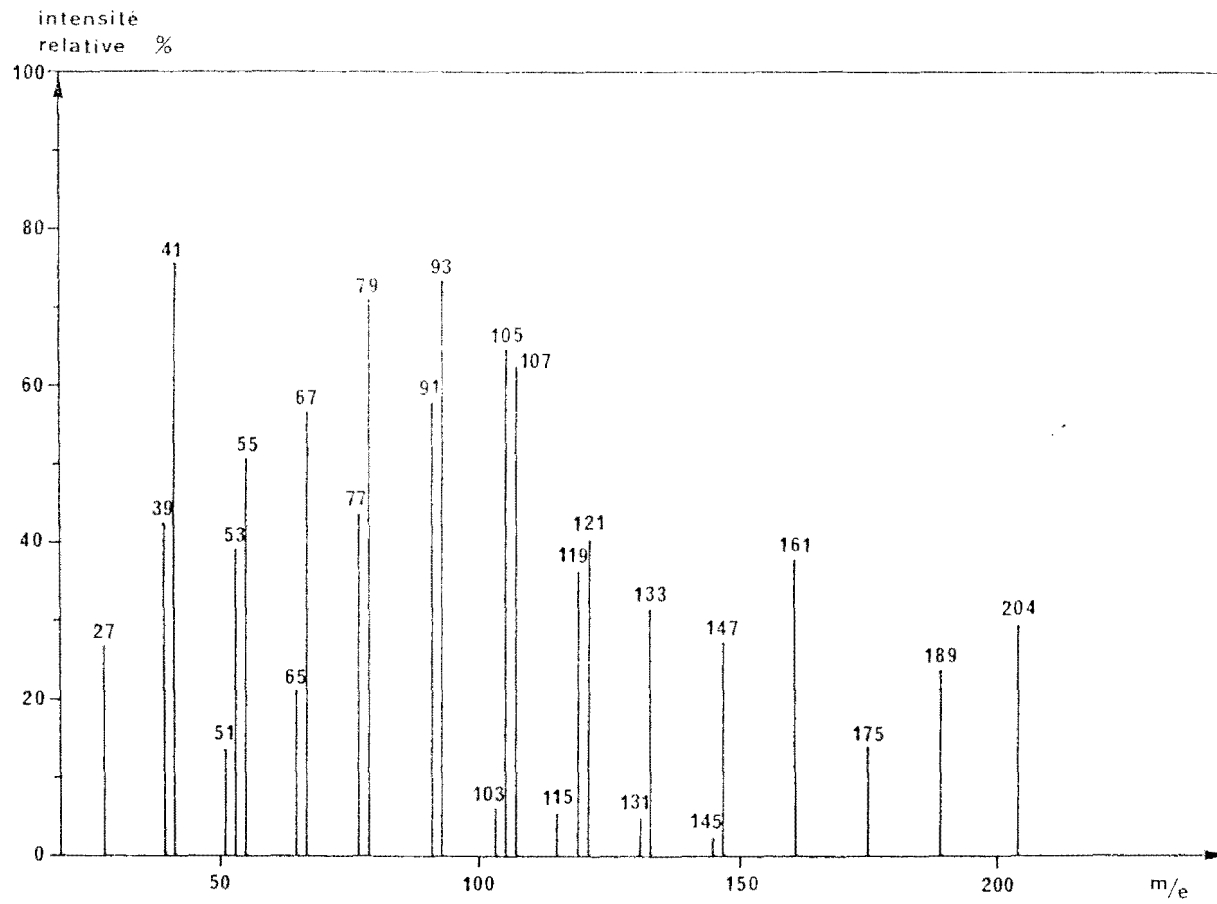


Fig 12 Spectre de masse de l'érémophilène.

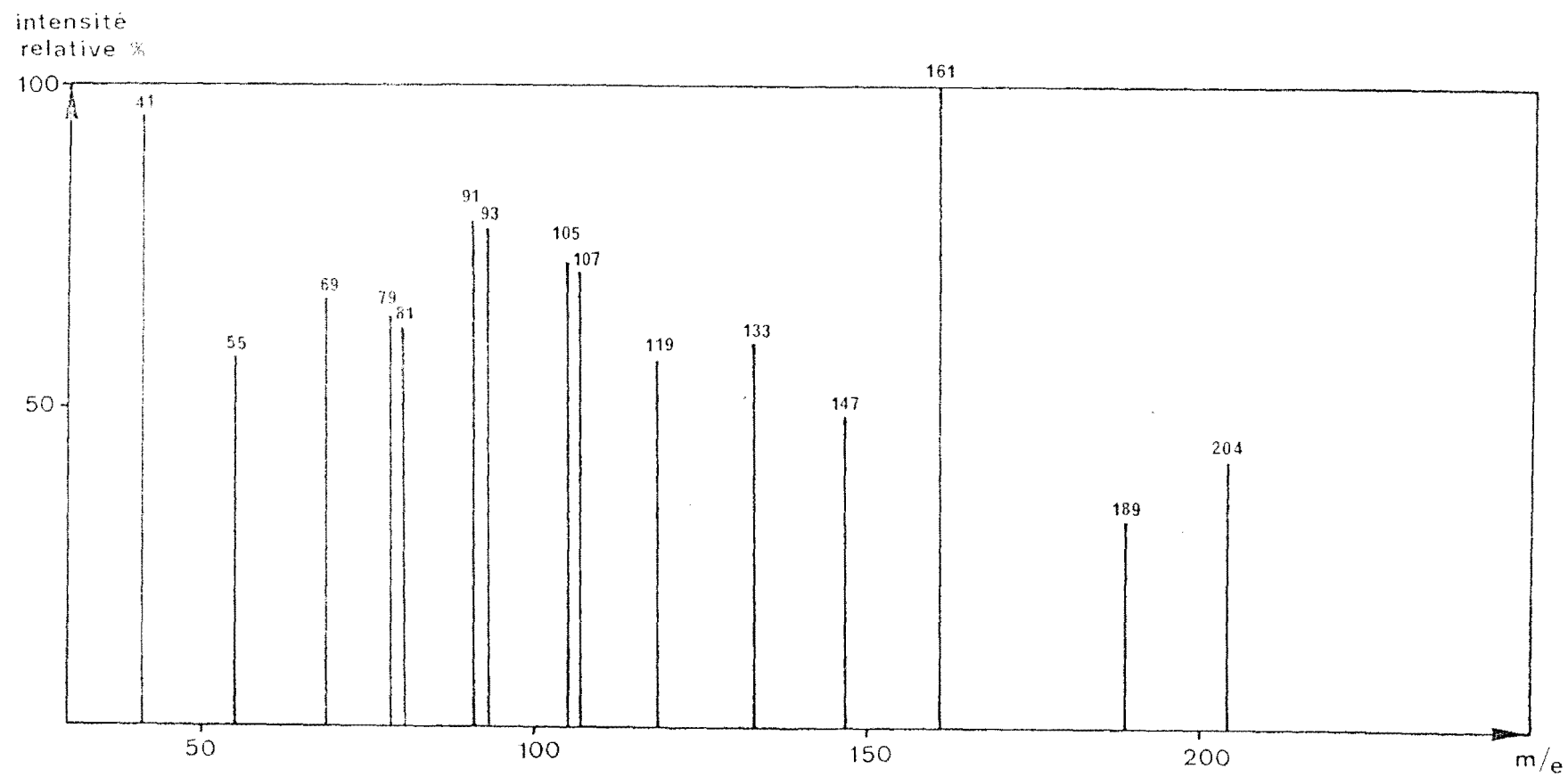
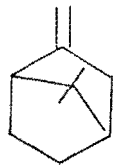
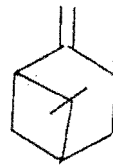


Fig 13 Spectre de masse de l'alloaromadendrène.

MONOTERPENES

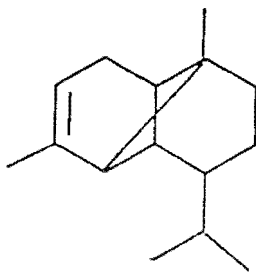


$\alpha$ -FENCHENE

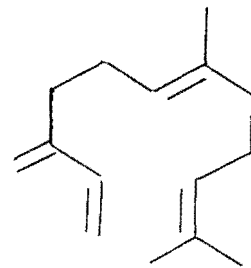


$\beta$ -PINENE

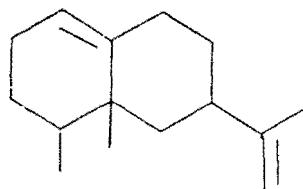
SESQUITERPENES



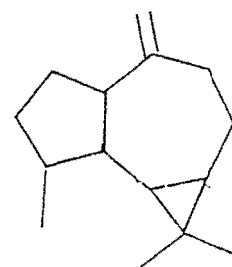
$\alpha$ -COPAENE



$\beta$ -FARNESENE



BREMOBALLENE



ALLOAROMADENDRENE

Au point de vue organoleptique cette fraction avait une odeur caractéristique de la mangue, contrairement aux conclusions de Mac LEOD et de GONZALEZ de TROCONIS (1982). Il n'est pas certain que le  $\Delta_3$  carène et le diméthylstyrène soient seuls responsables de cette odeur, puisque ces composés sont également présents dans la fraction isolée sur Chromosorb 105 qui ne présente pas cette caractéristique.

#### I-4 Piégeage sur Porapak Q

Le chromatogramme obtenu après désorption des constituants volatils sur Porapak Q (fig. 14) ne nous a apporté que très peu de renseignements. Les composés identifiés par leur spectre de masse et confirmés pour la plupart d'entre eux par leur temps de rétention sont classés dans le tableau 8.

Nous constatons la présence des monoterpènes qui ont déjà été isolés par piégeage sur Chromosorb 105.

La fraction volatile isolée dans ces conditions ne présentait pas d'odeur caractéristique.

#### I-5 Discussion

Le tableau 9 regroupe les constituants volatils isolés par la technique du piégeage sur polymère poreux. Par cette technique d'adsorption des composés volatils sur Chromosorb 105, Tenax GC et Porapak Q ; douze composés nouveaux ont été identifiés. Nous avons eu la confirmation de la présence de  $\Delta_3$  carène que Mac LEOD et GONZALEZ de TROCONIS (1982) considèrent comme un composé important de l'arôme de la mangue et dont ils pensent qu'il peut être caractéristique des fruits provenant d'Amérique du Sud. En fait, le  $\Delta_3$  carène avait déjà été signalé par DIAZ (1976) pour des mangues originaires de cette même région.

En réalité nos résultats indiquent sans ambiguïté que ce composé est en fait caractéristique de la mangue, indépendamment de son origine géographique ; et il est probable qu'il avait échappé à l'attention de HUNTER et al. (1974) qui avaient étudié des mangues cultivées en Inde.

Nous avons identifié des dérivés substitués du benzène qui semblent différents, compte tenu des indices de KOVATS de ceux signalés par Mac LEOD et GONZALEZ de TROCONIS (1982).



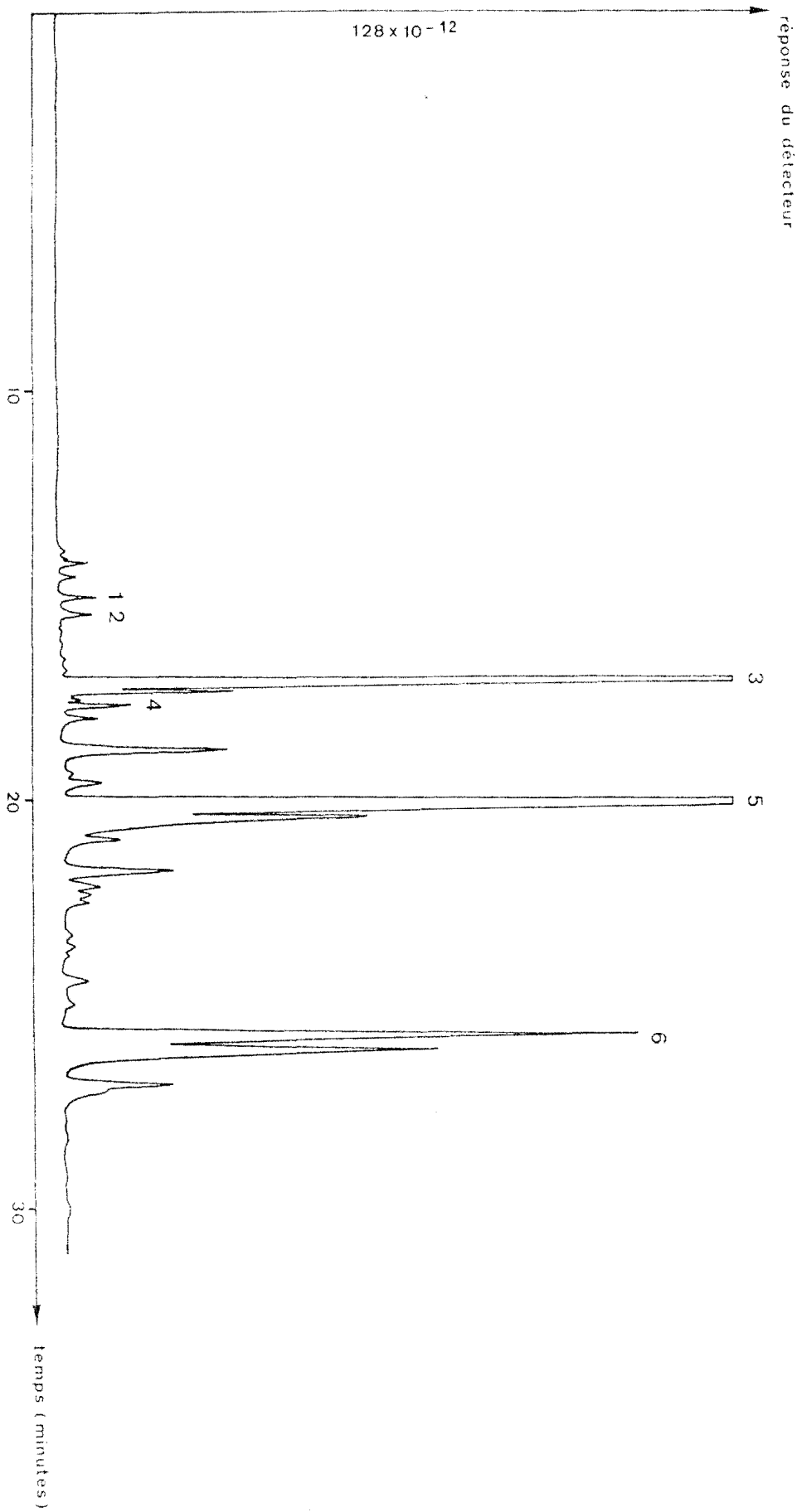


Fig 14 Chromatogramme des composés volatils de la mangue piégés sur Porapak Q.

Tableau 8 : Constituants volatils identifiés après adsorption sur Porapak Q.

n° pic	Composés	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM	TR
1	$\alpha$ -pinène	1039	+	+
2	Myrcène	1156	+	+
3	$\Delta_3$ -carène	1165	+	+
4	$\alpha$ -phellandrène	1177	+	+
5	Limonène	1206	+	+
6	Naphtalène	1728	+	-

Tableau 9 : Récapitulatif des composés volatils de la mangue isolés par piégeage sur polymère poreux.

<u>Hydrocarbures:</u>	
$\alpha$ -Pinène	$\alpha$ -Copaène
$\alpha$ -Fenchène	$\beta$ -Farnesène
$\beta$ -Pinène	cis-Caryophyllène
Myrcène	Eremophilène
$\Delta_3$ -Carène	Alloaromadendrene
$\alpha$ -Phellandrène	Naphtalène
Limonène	<u>Esters:</u>
$\gamma$ -Terpinène	Caprylate d'éthyle
Ethyl styrène	<u>Composés carbonylés:</u>
di-Méthyl styrène	Hexanal
m. di-Ethyl benzène	Benzaldéhyde
p. di-Ethyl benzène	Acétophénone
o. di-Ethyl benzène	

Par ailleurs, il ne faut pas perdre de vue qu'au cours de la manipulation il peut intervenir une décomposition du polymère (LEWIS et al., 1980). En effet, le Chromosorb 105 est un copolymère du styrène et du divinylbenzène, et les auteurs précédents ont montré que la décomposition thermique du Porapak Q qui est un copolymère d'éthylvinylbenzène et de divinylbenzène donne naissance à différents dérivés benzéniques substitués : butylbenzène, diéthylbenzène-1,2 -1,4 et -1,3.

Nous pouvons donc penser que les dérivés substitués du benzène que nous avons mis en évidence sont des artéfacts.

Il semble clair que le naphthalène, produit de décomposition thermique du Porapak Q doit également être classé dans cette catégorie de composés.

Bien que Mac LEOD et GONZALEZ de TROCONIS (1982) indiquent que le diméthylstyrène possède une odeur de mangue caractéristique, on doit se poser la question de savoir si ce composé et son isomère l'éthylstyrène que nous avons identifiés ne constituent pas également des artéfacts. Il faut cependant souligner que ces composés ne sont pas mentionnés dans l'étude de LEWIS et al. (1980).

Nous avons essayé de distinguer l'odeur des substances piégées sur ces différents polymères et nous avons constaté que la fraction obtenue à partir du Tenax GC est celle qui reflète le mieux l'arôme de mangue. Nous pouvons en déduire que l'érémosphylène qui représente quantitativement le composé le plus important dans cet extrait, jouerait un rôle essentiel dans l'arôme de mangue.

Compte tenu de la bonne stabilité thermique du Tenax GC et du fait qu'il permet d'obtenir un extrait qui possède une odeur de mangue, nous pouvons conclure que ce polymère est le plus indiqué pour l'étude des composés volatils susceptibles d'être importants dans le développement de l'arôme de ce fruit.

Si on se réfère à l'aptitude qu'à cet adsorbant à retenir les composés volatils à point d'ébullition élevé, nous pouvons donc penser que ce sont de tels composés qui sont caractéristiques du fruit.

Etant donné le peu de renseignements obtenus sur les composés à caractère polaire (esters, alcools et lactones) par piégeage des constituants volatils sur polymères poreux, nous avons envisagé de procéder à un fractionnement préalable de l'extrait total par classes de polarité croissante. Les fractions ainsi isolées, ont été analysées en CPV-SM.

II- Fractionnement des constituants volatils sur gel de Silice.

MURRAY et STANLEY (1968) préconisent une méthode de séparation en différents groupements fonctionnels (alcools, aldéhydes, cétones ...) par chromatographie sur gel de Silice à 0°C.

MURRAY et al. (1968a) utilisent cette technique afin de séparer et de faciliter l'identification des constituants volatils de la banane.

La même méthode a été appliquée pour l'arôme de pois (MURRAY et al., 1968b). A l'aide de cette technique partiellement modifiée MURRAY et al. (1972) analysent de petites quantités d'essence de fruit de la passion. PALMER (1973) arrive à fractionner les constituants volatils de la banane et du café en différents groupements fonctionnels (alcools, aldéhydes, cétones ...), et à distinguer l'arôme de ces fractions. FUJIMORI et al. (1976) utilisent cette méthode pour le fractionnement de mélanges très complexes d'arôme de tabac. CHAIROTE (1980) l'applique pour séparer les différents groupements fonctionnels des composés volatils de l'abricot, et finalement MUCHAMAD (1981) pour l'étude des constituants volatils de l'huile essentielle du clou de girofle.

L'extrait de mangue isolé à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide, a été soumis au fractionnement sur gel de Silice. Nous avons recueilli 25 fractions de 2 ml. Les fractions ont été regroupées en fonction de leur odeur (tableau 10).

Tableau 10 : Fractionnement des composés volatils de la mangue en fonction de leur polarité.

Fractions	Odeur
F <sub>1</sub> : 4-6	térébenthine
F <sub>2</sub> : 7-11	odeur de verdure (puis odeur lourde : punaise, rance)
F <sub>3</sub> : 12-15	mangue, note fraîche
F <sub>4</sub> : 16-19	mangue, note lourde
F <sub>5</sub> : 20-25	mangue

II-1 Fraction I<sub>7</sub>

Neuf des constituants présents dans cette fraction (fig. 15, tableau 11) ont été identifiés sur la base de leur spectre de masse, nous avons obtenu une confirmation de leur présence soit à partir de la comparaison de leur temps de rétention à ceux d'échantillons authentiques, soit à partir de leur indice de rétention.

Cette fraction renferme des hydrocarbures terpéniques : mono-terpènes et sesquiterpènes. Nous retrouvons l'érémophilène, le caryophyllène et l' $\alpha$ -copaène. Nous avons la confirmation de la présence du  $\Delta_3$  carène dont le spectre de masse (fig. 16) présente un pic de base à  $m/e = 93$ , un pic moléculaire à 136 et des fragments à  $m/e = 79, 80, 91, 41$  (RHYAGE et Von SYDOW, 1963).

Nous constatons la présence de quatre nouveaux sesquiterpènes (pic moléculaire à  $m/e = 204$ ), jamais signalés dans l'arôme de mangue ; il s'agit des composés suivants (tableau 12).

Tableau 12 : Sesquiterpènes identifiés dans l'arôme de mangue.

n° pic	m/e	composés	Schéma SM
4	93,119,41,69,55	$\alpha$ -bergamotène	fig. 17
6	105,107,93,161,41	$\alpha$ -guaïène	fig. 18
8	105,161,204,93,94	$\alpha$ -muuroène	fig. 19
9	161,105,41,91,119	$\gamma$ -cadinène	fig. 20

Les spectres de ces différents composés sont comparables à ceux publiés par STENHAGEN et al. (1974).

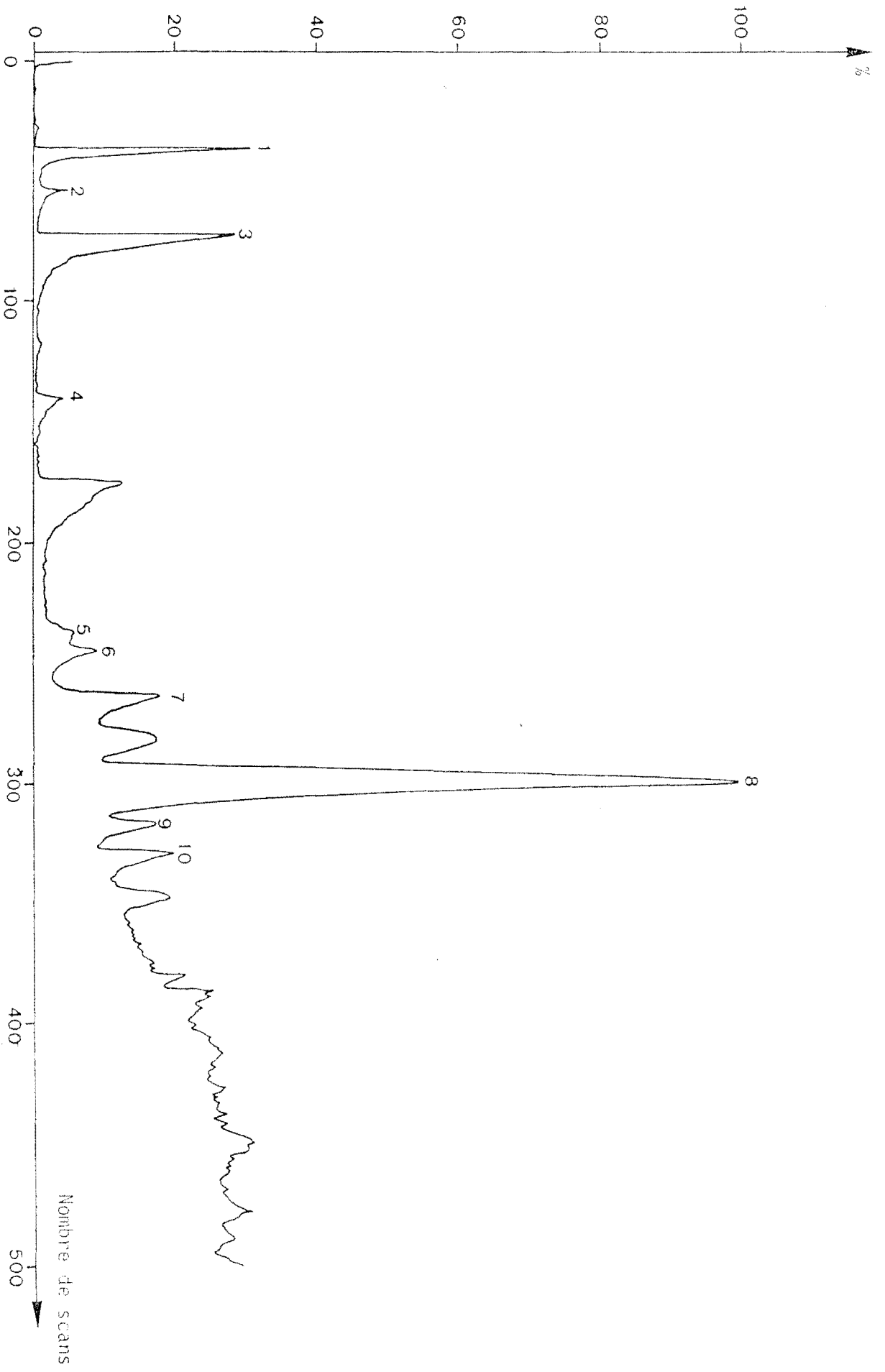


Fig 15 Chromatogramme des composés volatils de la marque : Fraction F<sub>1</sub>.

Tableau 11 : Composés présents dans la fraction F<sub>1</sub>.

n° pic	Composés	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM	TR
1	Δ <sub>3</sub> -carène	1165	+	+
2	di Méthyl éthyl benzène	1177	+	-
3	limonène	1206	+	+
4	α-copaène	1519	+	-
5	α-bergamotène	-	+	-
6	cis-caryophyllène	1618	+	-
7	α-guaiène	1629	+	-
8	érémosphylène	-	+	-
9	α-muuroolène	1730	+	-
10	γ-cadinène	1766	+	-



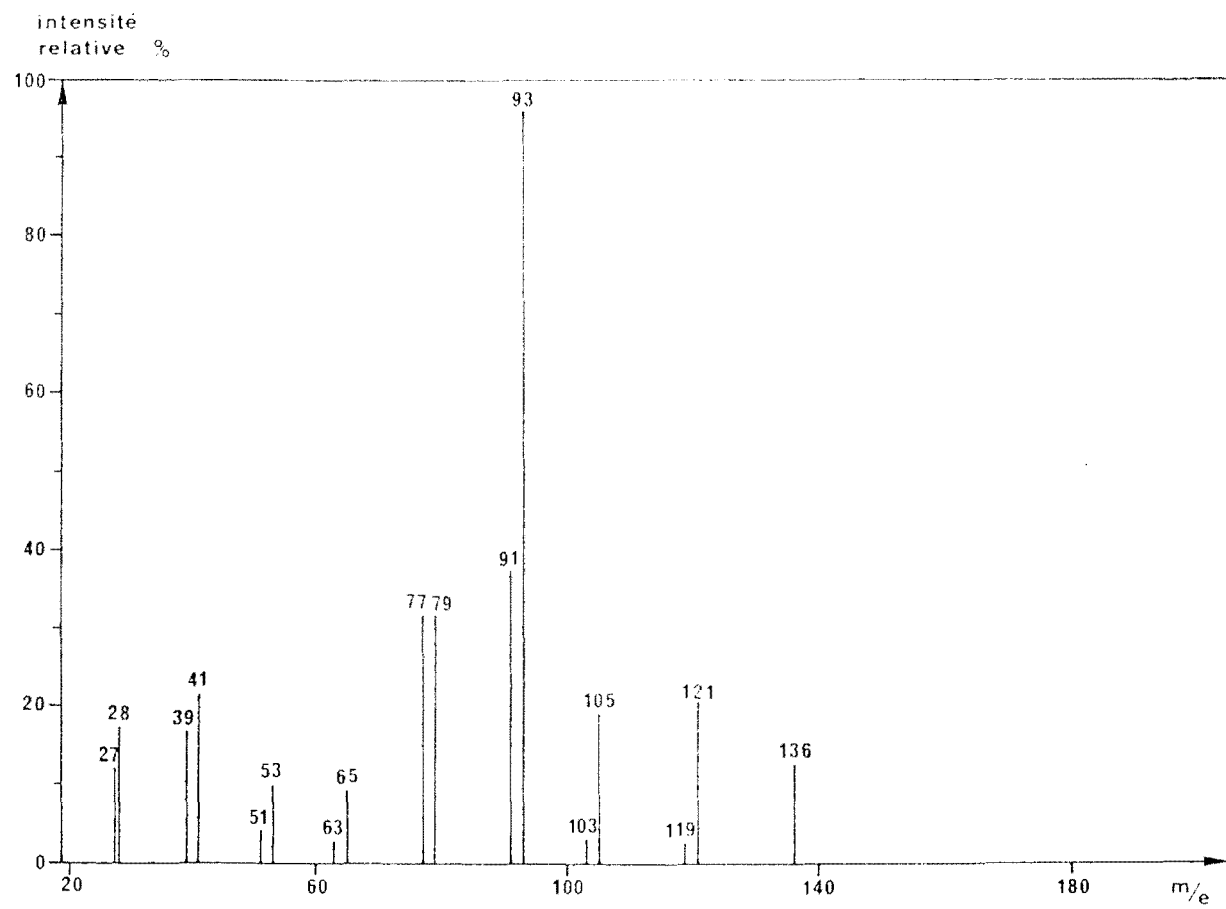


Fig 16 Spectre de masse du  $\Delta_3$ -carène.

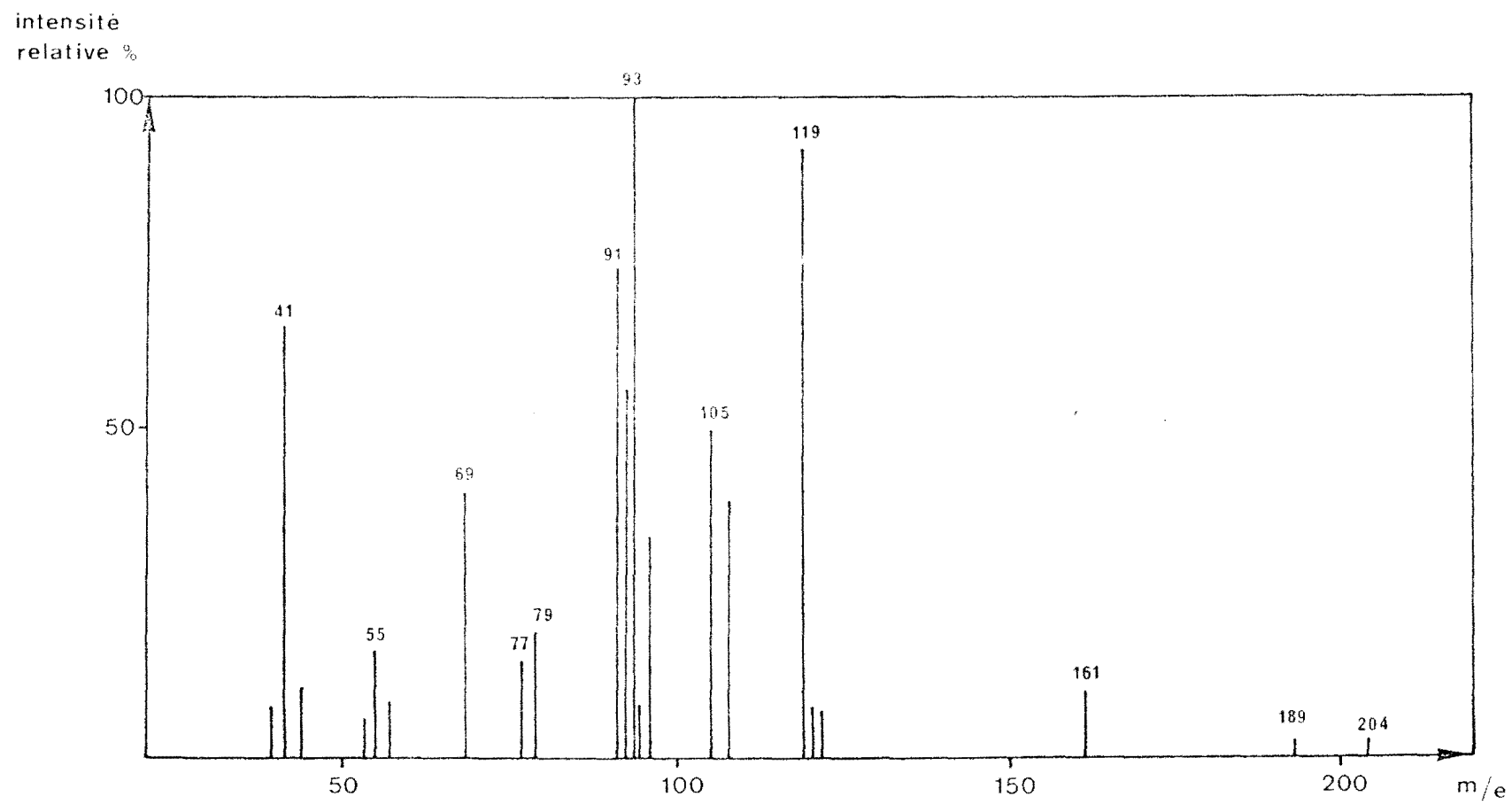


Fig 17 Spectre de masse de l' $\alpha$ -bergamotène.

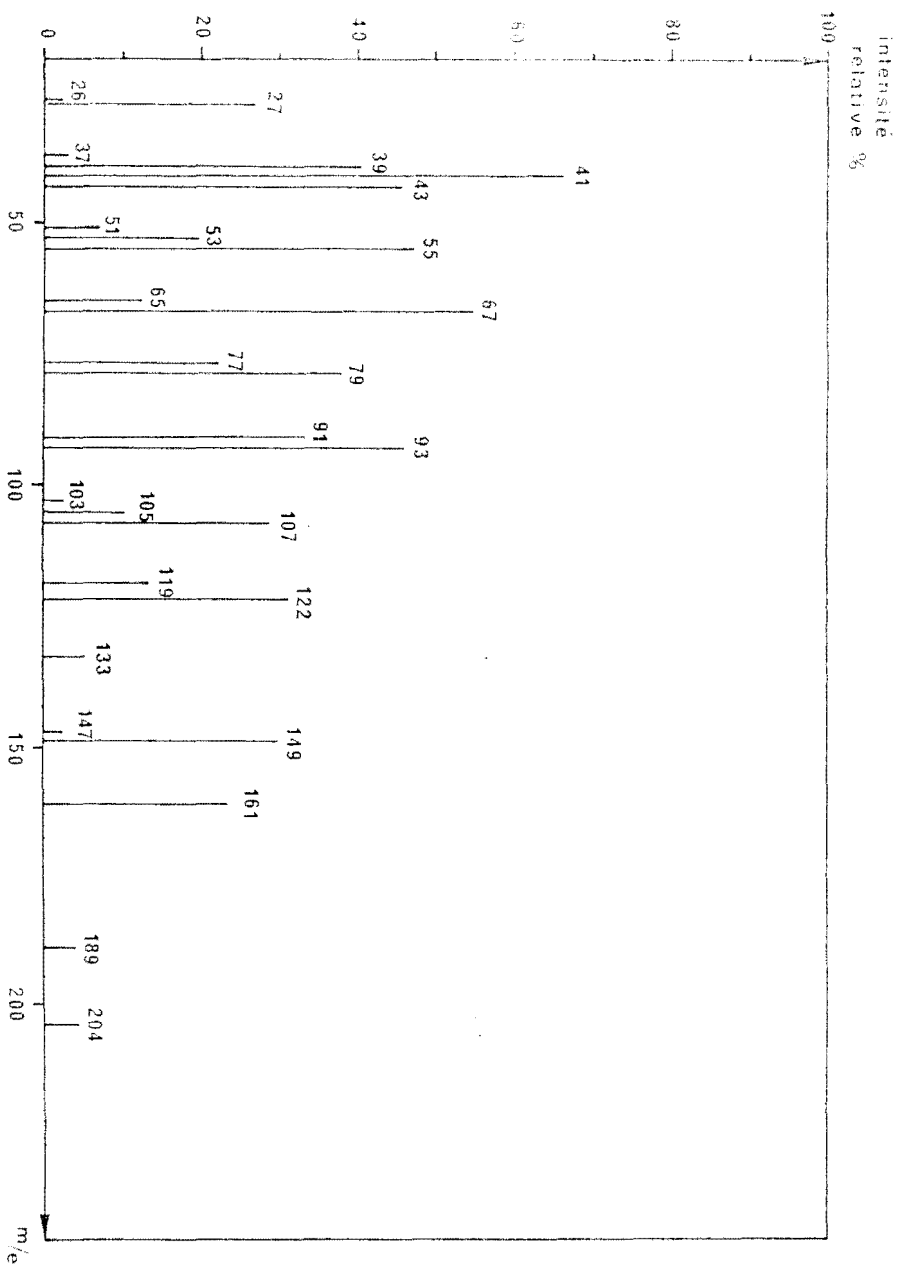


Fig. 18 Spectre de masse del 1,4-guaine.

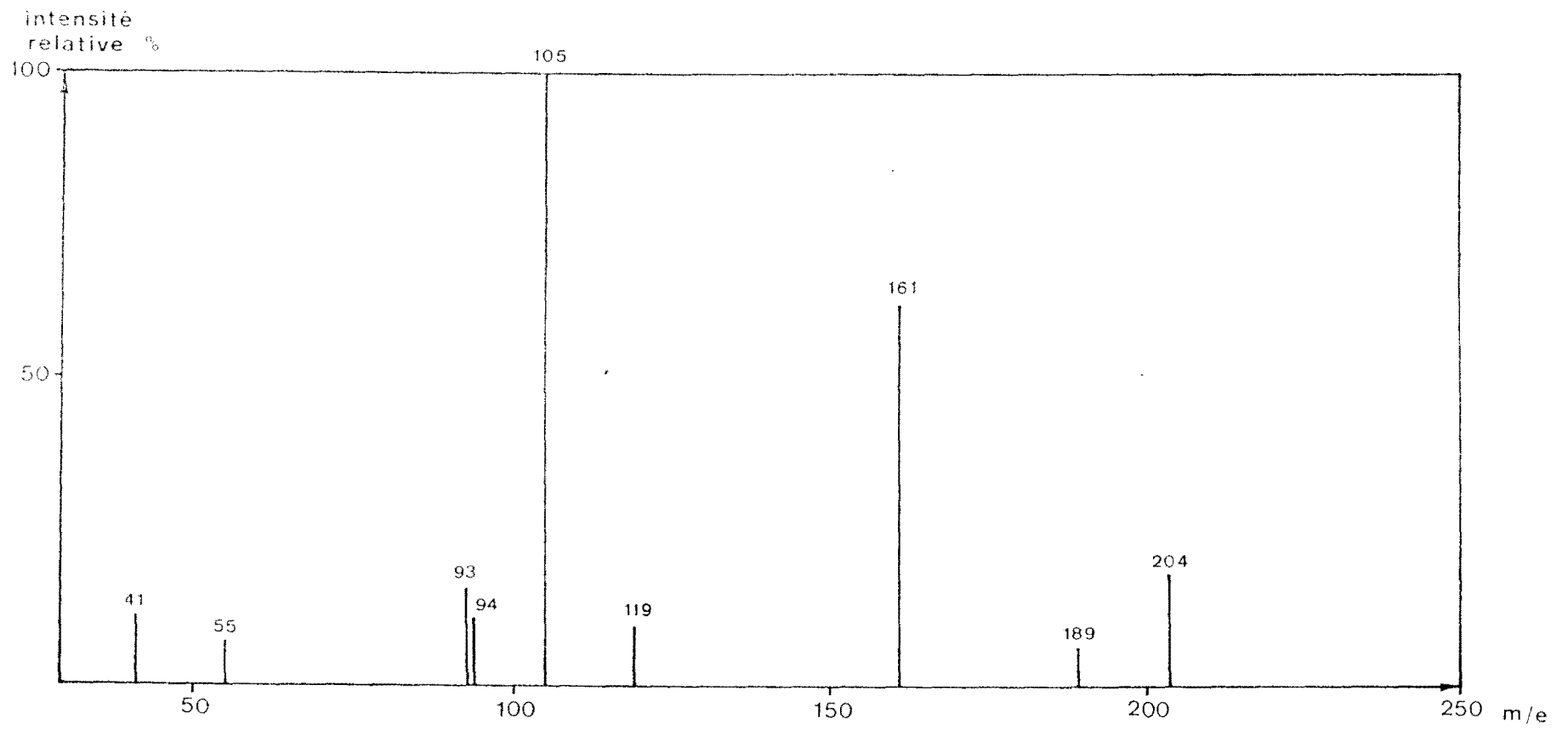


Fig 19 Spectre de masse de l' $\alpha$ -murolène.

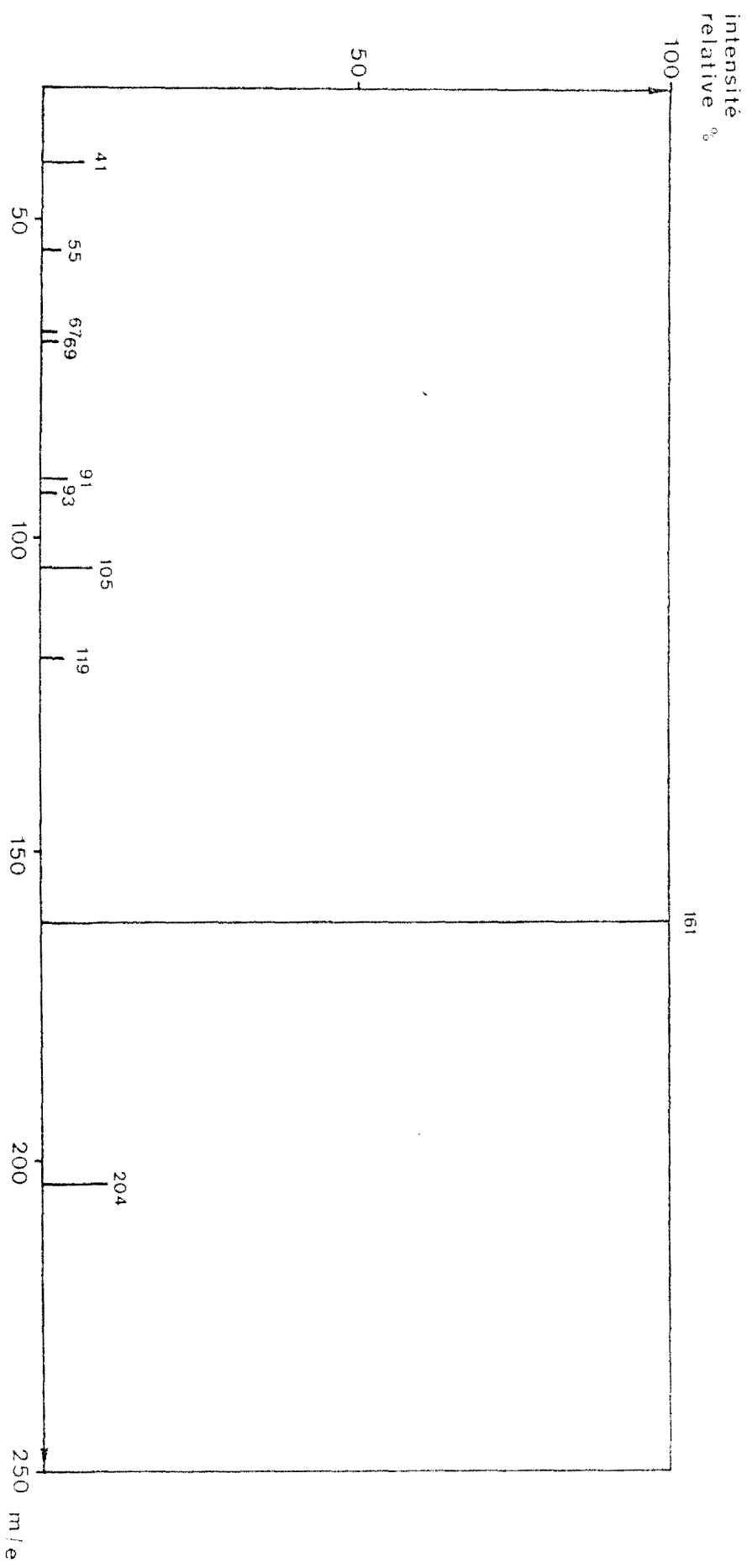
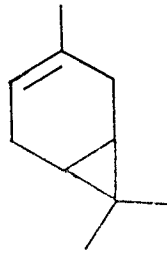


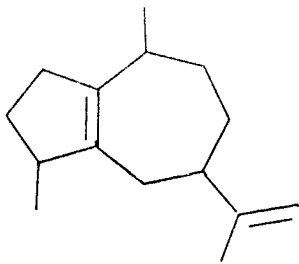
Fig 20 Spectre de masse du  $\gamma$ -cadinène.

MONOTERPENE

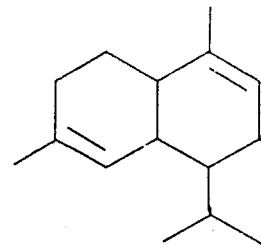


$\alpha_3$ -CARENE

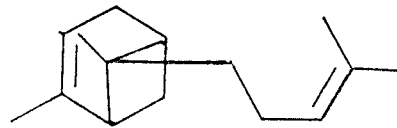
SESQUITERPENES



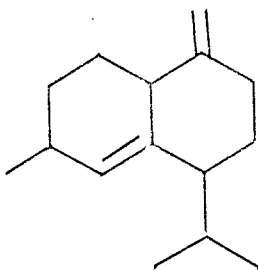
$\alpha$ -GUAIZENE



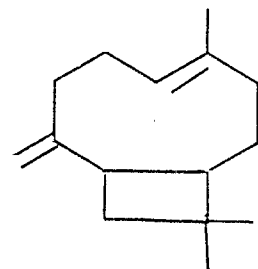
$\alpha$ -MUUROLENE



$\alpha$ -BERGAMOPTENE



$\gamma$ -CADINENE

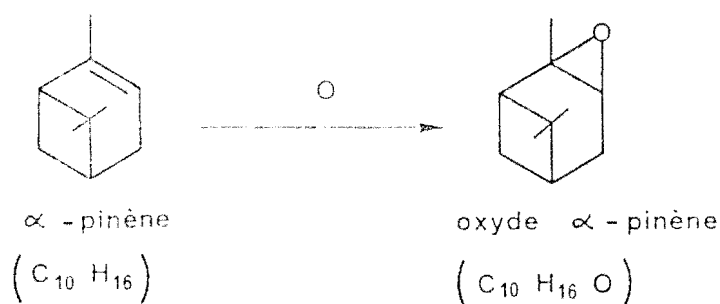


CARYOPHYLLENE

II-2 Fraction F<sub>2</sub>

L'analyse des spectres de masse des composés de cette fraction (fig. 21) nous a permis de mettre en évidence des constituants isolés pour la première fois (tableau 13).

Le spectre du pic n°2 (fig. 22) nous laisse penser à l'oxyde  $\alpha$ -pinène : pic de base 108, pic moléculaire 152 avec des fragments à 41, 93, 39, 55 (CORNU et MASSOT, 1975 ; STENHAGEN et al, 1974). Ce composé résulterait de l'oxygénation de l' $\alpha$ -pinène intervenant soit au cours de la préparation de la pulpe, soit lors de l'extraction des arômes, soit encore lors de la séparation sur gel de silice.



Les constituants correspondant aux pics 1,3,6,7,8 donnent des spectres de masse (tableau 14) avec des pics de base à 88, des fragments à m/e = 101,41,43 ... ce qui nous permet de supposer qu'il s'agit d'esters éthyliques d'acides gras (CORNU et MASSOT, 1975).

Tableau 14 : esters éthyliques d'acide gras identifiés dans la pulpe de mangue.

N° pic	m/e	Composés
1	88,101,127,73,71	caprylate d'éthyle
3	88,101,73,155,69	caprate d'éthyle
6	88,101,73,69,183	laurate d'éthyle
7	88,101,43,41,256	myristate d'éthyle
8	88,101,43,89,234	palmitate d'éthyle

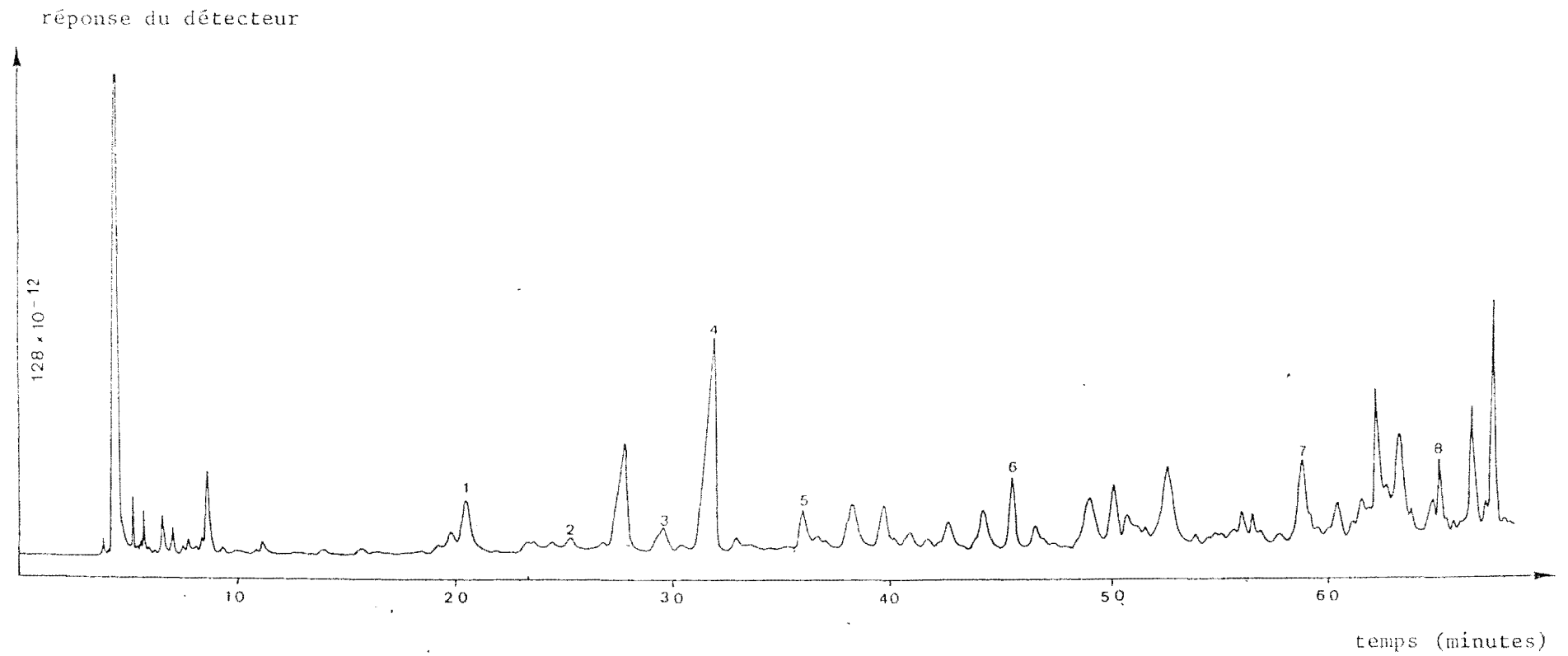


Fig 21 Chromatogramme des composés volatils de la mangue : Fraction F<sub>2</sub>.



Tableau 13 : Composés isolés dans la fraction F<sub>2</sub>.

n° pic	Composés	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM	TR
1	caprylate d'éthyle (octanoate)	1423	+	-
2	oxyde $\alpha$ -pinène	-	+	-
3	caprate d'éthyle (decanoate)	1624	+	-
4	géranial	1730	+	+
5	alcool benzylique	1822	+	+
6	laurate d'éthyle	1826	+	-
7	myristate d'éthyle	2027	+	+
8	palmitate d'éthyle	-	+	+

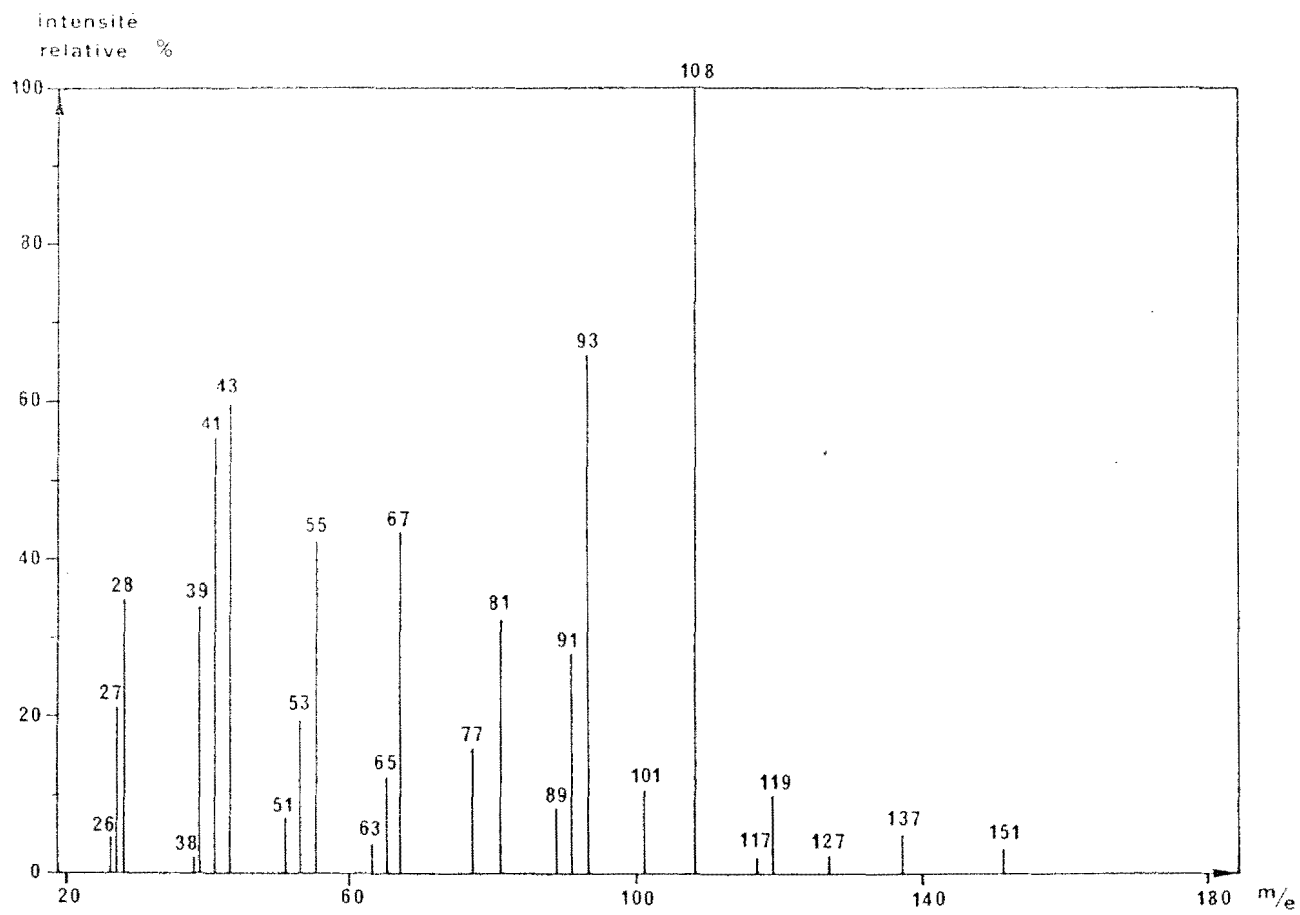


Fig 22 Spectre de masse de l'oxyde d' $\alpha$ -pinène.

Le composé 4 possède un spectre de masse identique à celui du géranial ( $m/e = 69,41,84,94,152$ ) (fig. 23) (Von SYDOW, 1964). C'est un aldéhyde monoterpénique identifié pour la première fois parmi les constituants volatils de la mangue. Sa présence a été confirmée par la comparaison de son temps de rétention à celui d'un échantillon de référence.

Le pic n°5 donne un spectre de masse (fig. 24) avec un pic de base à  $m/e = 79$ , un pic moléculaire à  $m/e = 108$ , et des fragments à  $m/e = 107,77,58$ . Le spectre de masse (JENNINGS et SHIBAMOTO, 1980) et la détermination du temps de rétention sont en accord avec la présence d'alcool benzylique.

L'odeur de verdure de cette fraction serait peut-être due au geranial et à l'alcool benzylique, les esters interviendraient dans la note lourde perçue par l'odorat.

### II-3 Fraction F<sub>3</sub>

Le chromatogramme de la fraction F<sub>3</sub> (fig. 25, tableau 15) présente 9 pics identifiés. L'analyse des spectres de masse des produits isolés nous a permis de mettre en évidence :

- l'acétoïne ( $m/e = 45,43,27,29,88$ ) (STENHAGEN et al, 1974) ; ce composé a déjà été signalé par HUNTER et al (1974) dans les constituants volatils de la pulpe de mangue.

- des alcools en C<sub>6</sub> : hexanol et cis-hexen-3 ol, isolés pour la première fois parmi les composés volatils de la mangue. Ces alcools ont été mis en évidence dans la plupart des arômes de fruit et en particulier celui du jus de tomate (SECK, 1979).

Le spectre du composé n°4 est identique à celui de l'acide butyrique ( $m/e = 60,27,73,41,43$ ), signalé aussi pour la première fois dans l'arôme de ce fruit.

Le pic n°5 présente un spectre de masse (fig. 26 correspondant à un alcool terpénique :  $\alpha$ -terpinéol), avec un pic de base à  $m/e = 59$  qui résulterait de la coupure suivante (Von SYDOW, 1963). Sa présence a été confirmée par la détermination du temps de rétention à partir d'un échantillon authentique.

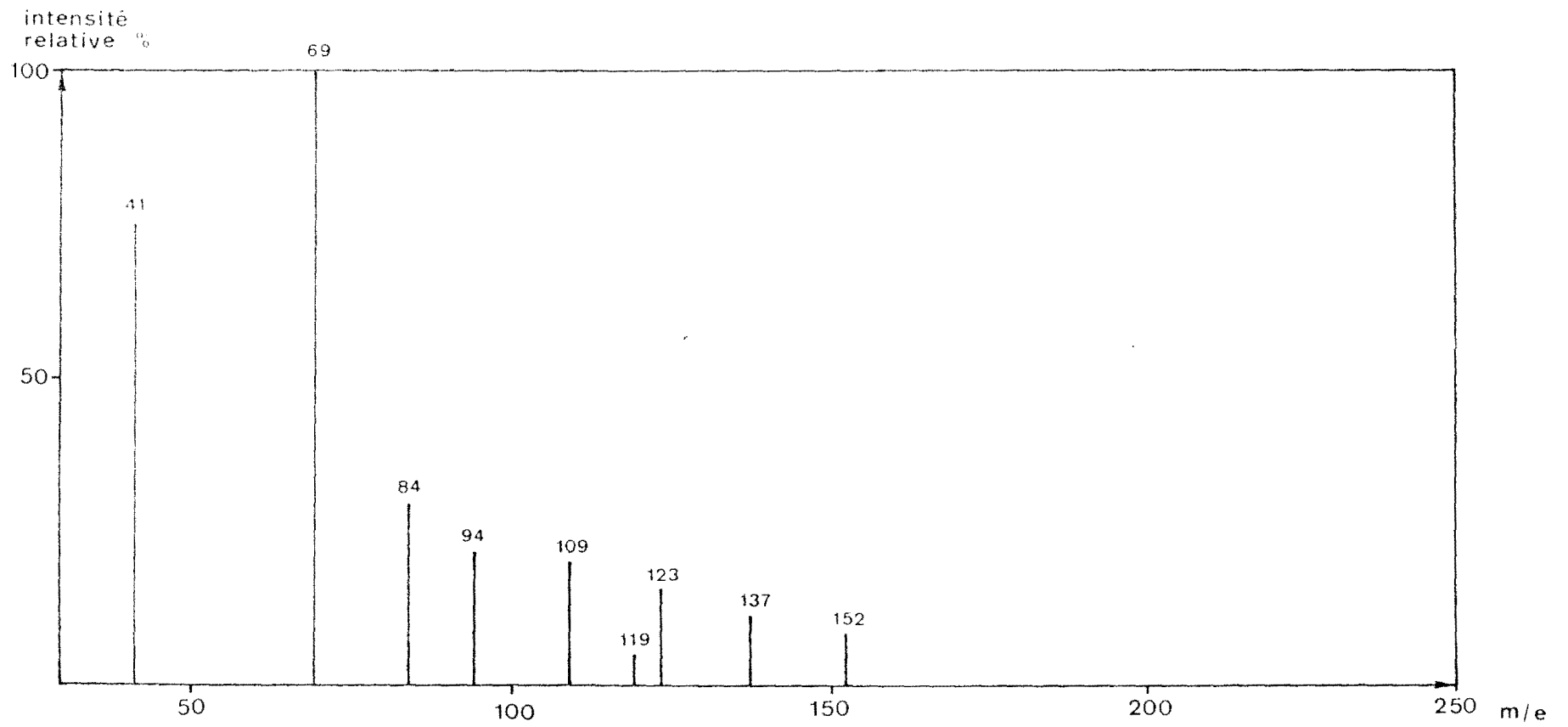


Fig 23 Spectre de masse du géranial.

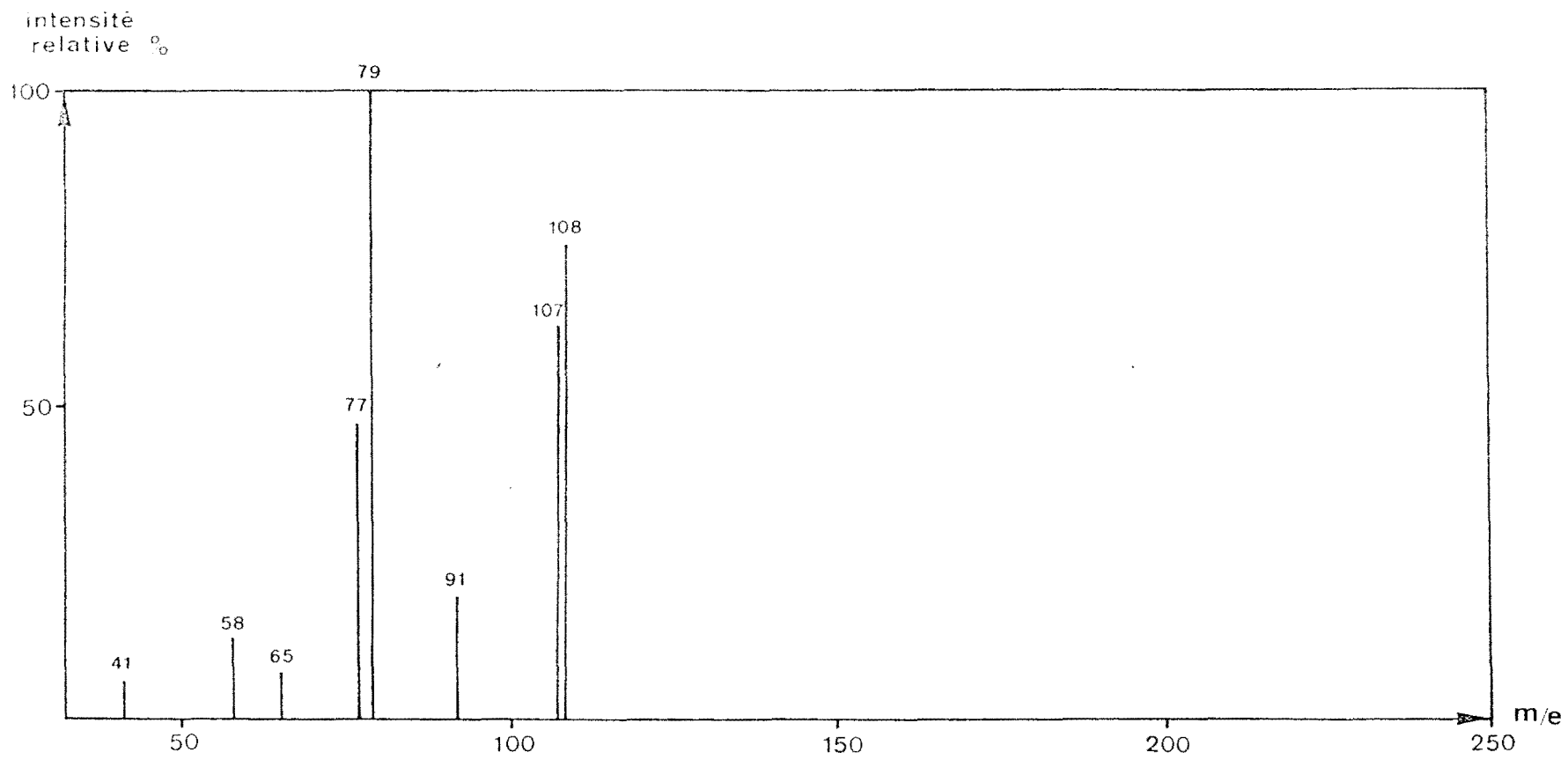


Fig 24 Spectre de masse de l'alcool benzylique.

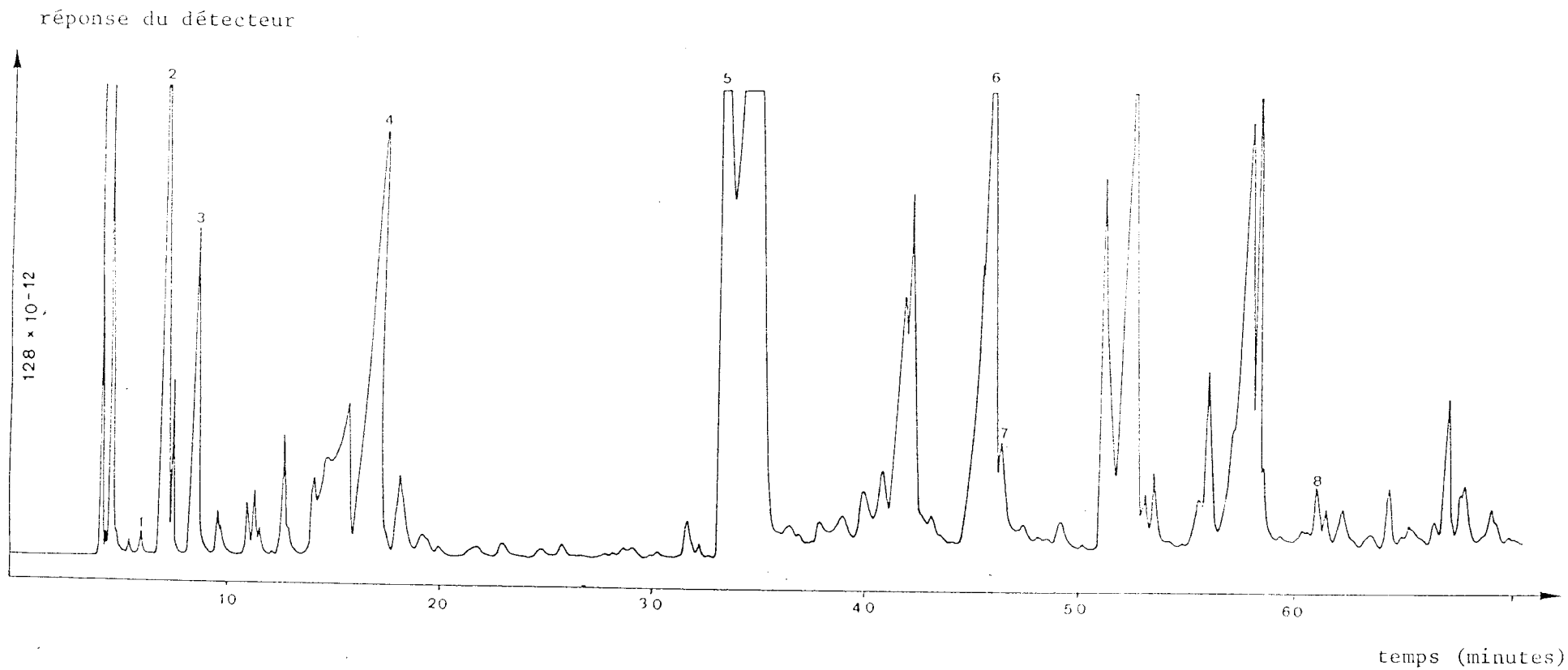


Fig 25 Chromatogramme des composés volatils de la mangue : Fraction F<sub>3</sub>.

Tableau 15 : Composés présents dans la fraction F<sub>3</sub>.

n° pic	Composés	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM	TR
1	acétoïne	1276	+	+
2	hexanol	1316	+	+
3	cis-hexen-3 ol	1351	+	+
4	acide butyrique	-	+	+
5	$\alpha$ -terpinol	1661	+	+
6	$\gamma$ -lactone	-	+	-
7	phényl-2 éthanol	1859	+	+
8	$\gamma$ -palmitolactone	-	+	+

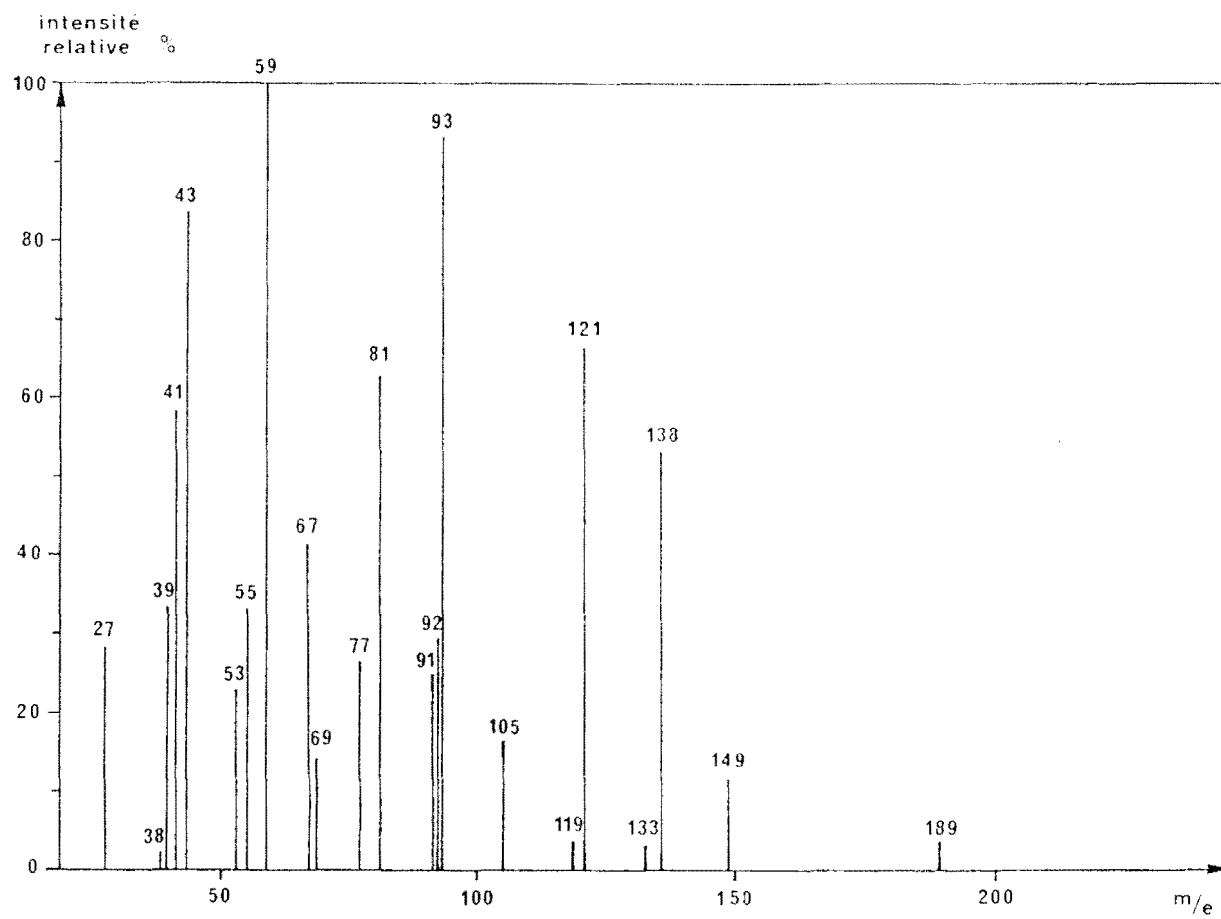
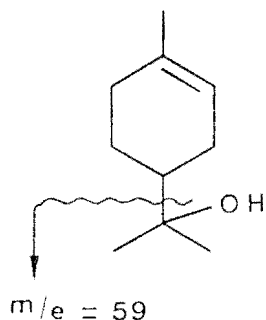


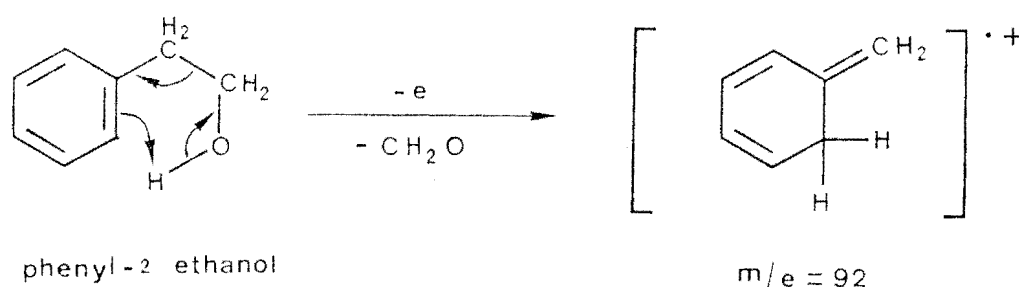
Fig 26 Spectre de masse de l' $\alpha$ -terpinéol.





Le spectre de masse du composé n°6 nous révèle un pic de base à  $m/e = 85$  et des fragments à  $m/e = 29, 42, 56, 57$  ; ces coupures sont caractéristiques des  $\gamma$ -lactones. La complexité du spectre ne nous a pas permis de préciser la structure de ce composé. Par contre, nous avons pu signaler pour la première fois la présence de  $\gamma$ -palmitolactone (composé n°8).

Finalement l'examen du spectre du composé n°7 nous a permis de mettre en évidence dans cette fraction le phényl-2 éthanol, indiqué par ailleurs par HUNTER et al (1974) dans la pulpe de mangue ainsi que par SECK (1979) dans la pulpe de tomate et par CHAIROTE (1980) dans le jus d'abricot. Dans le spectre, l'ion moléculaire  $m/e = 122$ , est assez stable pour être détecté, le pic de base à  $m/e = 91$  est formé par la perte de  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Le fait que le pic à  $m/e = 92$  possède une intensité relative assez élevée peut s'expliquer par un réarrangement favorisé par un atome d'hydrogène du groupement OH (GILPIN, 1958).



Le phényl-2 éthanol résulterait de la réduction du phénylacétaldéhyde qui proviendrait de la dégradation de Strecker de la phénylalanine (SECK, 1979).

Le note fraîche de cette fraction serait due à la présence des alcools en  $\text{C}_6$  (hexanol et cis-hexène-3 ol), et celle de mangue aux lactones et aux acides gras.

II- 4 Fraction F<sub>4</sub>

Le chromatogramme (fig. 27, tableau 16) révèle très peu de pics. Après analyses des spectres, nous retrouvons dans cette fraction, la présence du diméthyl éthylbenzène et du diméthyl styrène, isolés auparavant dans les composés adsorbés sur polymère poreux.

Le spectre de masse du composé n°3 (fig. 28) donne un pic de base à m/e = 43 et des coupures à m/e = 45,29,42,65,117). Le spectre de masse est identique à celui publié par STENHAGEN et al (1974) pour le DL-β hydroxybutyrate d'éthyle. Faute d'un échantillon authentique il ne nous a pas été possible de confirmer cette identification par la mesure du temps de rétention. Il est peu probable que ce composé qui est signalé pour la première fois existe dans la mangue sous forme racémique, mais plutôt sous forme d'un énantiomère.

Le composé 4 correspond à l'acide hexanoïque après analyse du spectre de masse, la détermination du temps de rétention a été effectuée sur un témoin pur. Cet acide n'a pas été isolé auparavant dans l'arôme de mangue.

Tableau 16 : Composés de la fraction F<sub>4</sub>.

n° pic	Composés	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM	TR
1	diméthyl éthyl benzène	1177	+	-
2	diméthyl styrène	1278	+	-
3	DL β-hydroxybutyrate d'éthyle	-	+	-
4	acide hexanoïque	-	+	+
5	γ-octalactone	1883	+	+
6	di-tert-butyl-2,6 méthyl-4 phénol	-	+	+

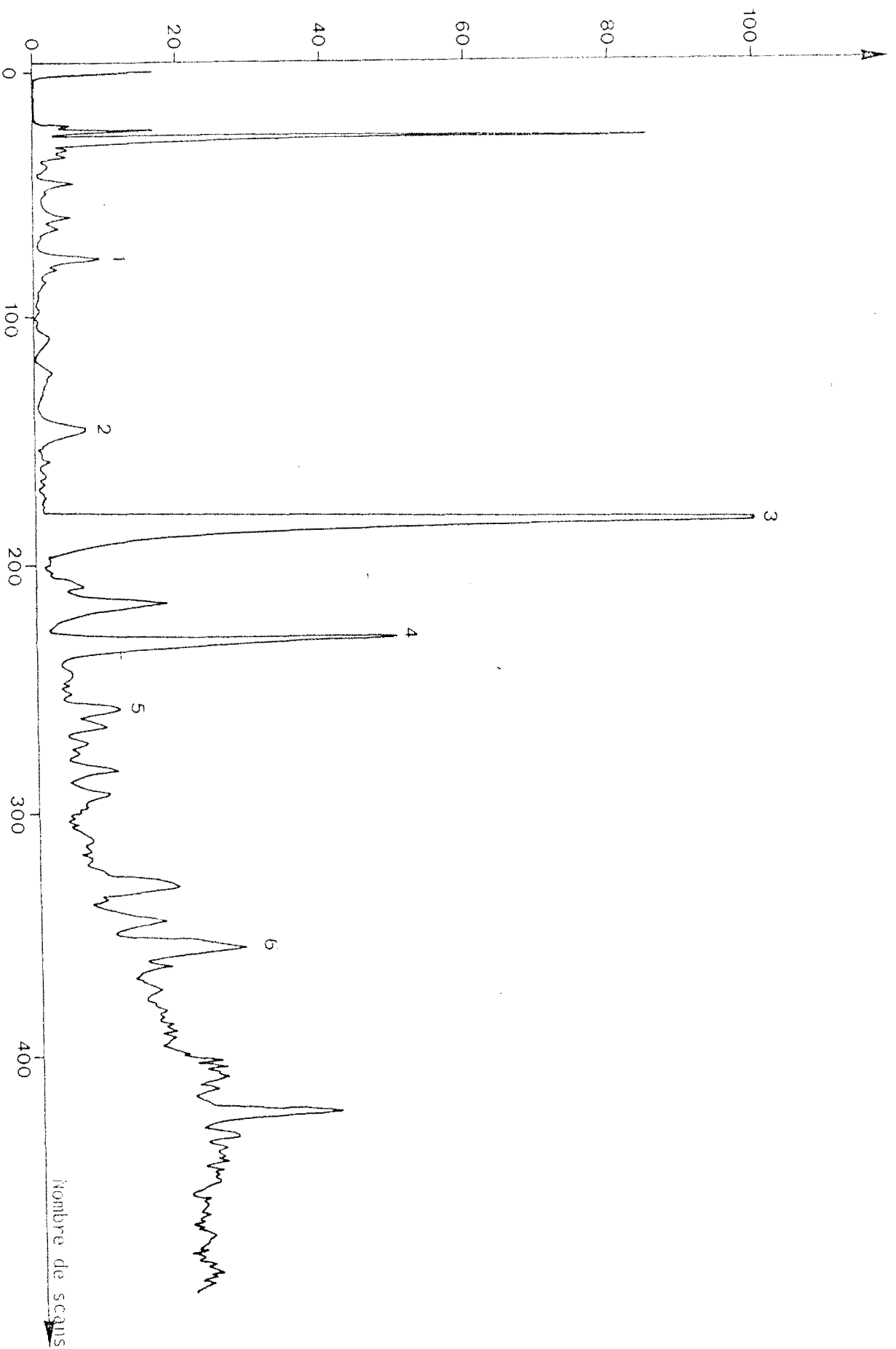


Fig. 27 Chromatogramme des composés volatils de la mangue : Fraction F<sub>4</sub>.

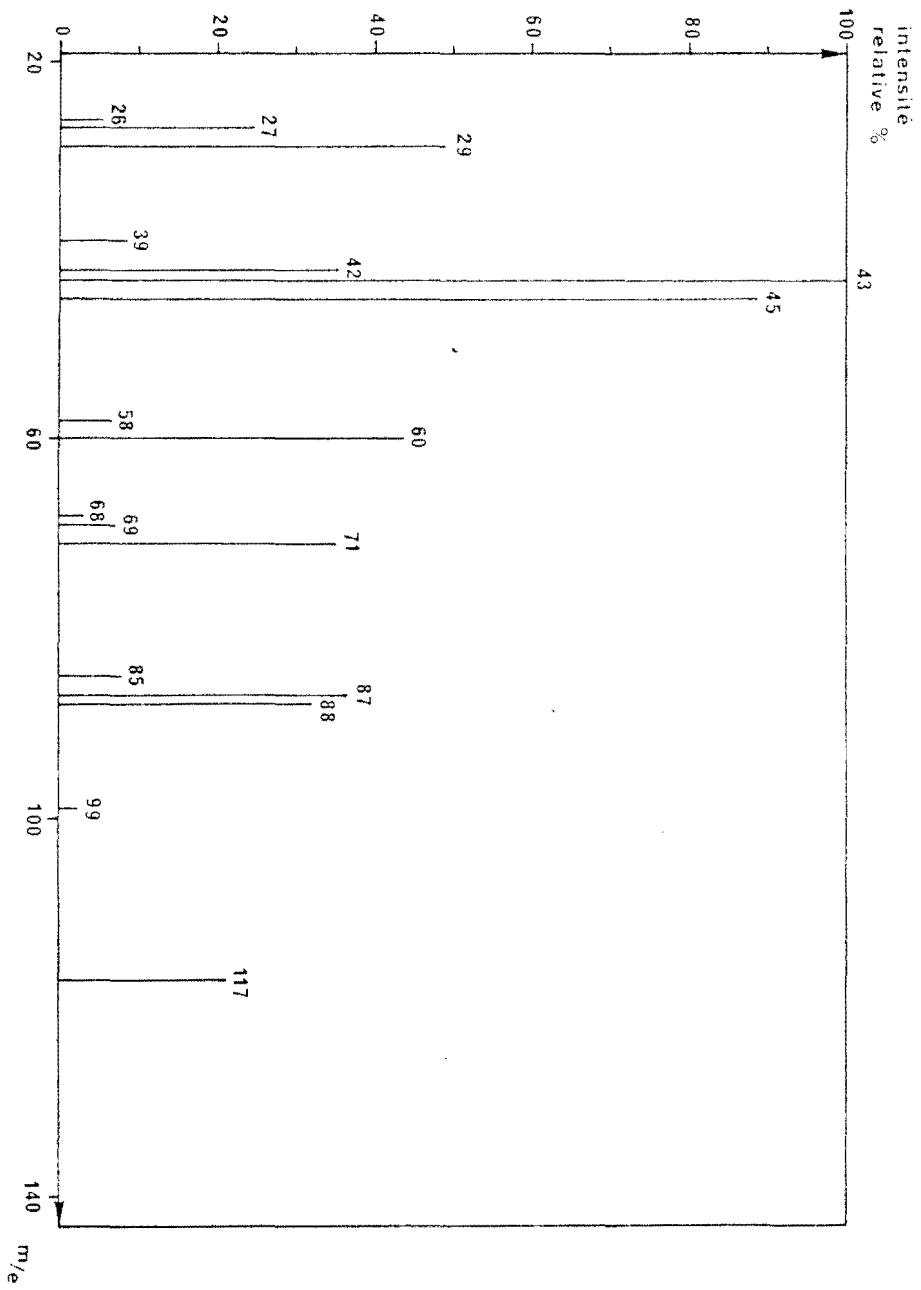


Fig 28 Spectre de masse du DL3-hydroxybutyrate d'ethyl.

Nous notons, par ailleurs, la présence d'une lactone (pic n°5) il s'agit de la  $\gamma$ -octalactone, déjà signalée par HUNTER et al (1974).

Le composé n°6 donne un spectre de masse avec un pic de base à  $m/e = 205$  et un pic moléculaire assez important à  $m/e = 220$ . par ailleurs, nous notons un pic important à  $m/e = 57$  correspondant au fragment  $C_4H_9$ . Le spectre de masse est compatible à celui du di-tert-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (LEE et al, 1975 ; CORNU et MASSOT, 1975 ; CHAIROTE, 1980).

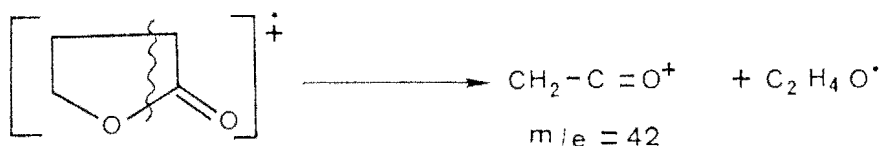
Ce composé provient vraisemblablement du solvant auquel il est ajouté en qualité d'antioxygène.

La présence de lactones et d'acides gras confèrent à cette fraction comme à la précédente, une odeur de mangue. Notons aussi la présence du diméthylstyrène signalé par Mac LEOD et CONZALEZ de TROCONIS (1982) comme ayant une odeur de mangue.

#### II- 5 Fraction F<sub>5</sub>

Cette fraction renferme le moins de composés ; dans le chromatogramme (fig. 29, tableau 17) nous avons identifié 4 pics. Trois ont été déjà révélés dans la fraction précédente, il s'agit du diméthyl éthyl benzène, du diméthylstyrène et du di-tert-butyl-2,6 méthyl-4 phénol.

Le composé du pic n°3 donne un spectre de masse identique à celui de la  $\gamma$ -butyrolactone avec un pic de base à  $m/e = 42$  par suite de la scission schématisée ci-dessous.



Cette attribution a été confirmée par la détermination du temps de rétention de l'échantillon authentique.

Nous notons aussi pour cette fraction l'odeur de mangue due certainement à la présence de cette lactone et peut-être aussi du diméthyl styrène.

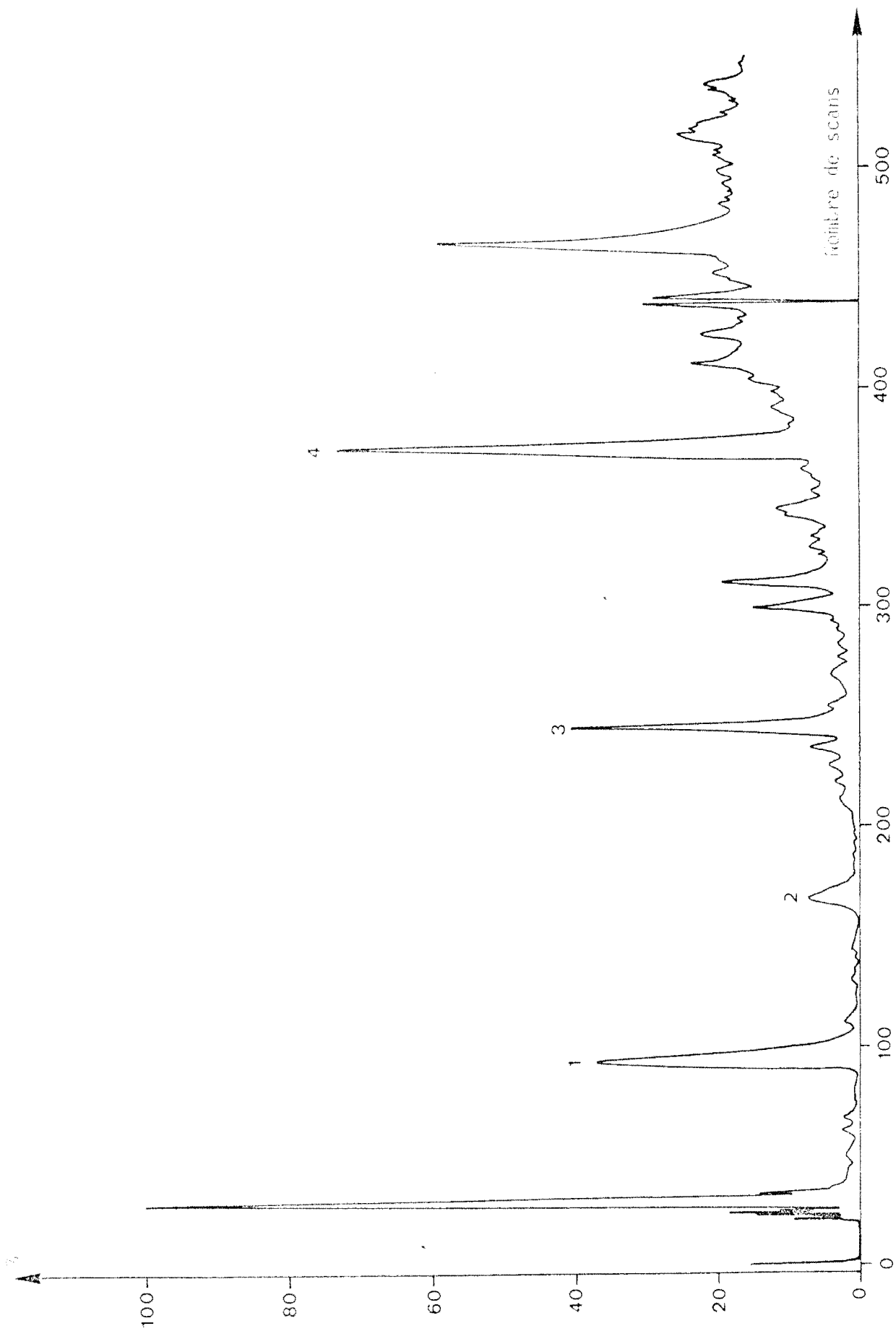


Fig 29 Chromatogramme des composés volatils de la mangue : Fraction F<sub>4</sub>.

Tableau 17 : Composés de la fraction F<sub>5</sub>

n° pic	Composés	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM	TR
1	di-méthyl éthyl benzène	1177	+	-
2	di-méthyl styrène	1278	+	-
3	γ-butyrolactone	1632	+	+
4	di-tert-butyl-2,6 méthyl-4 phénol	-	+	+

### II-6 Discussion

Nous avons rassemblé dans le tableau 18, l'ensemble des composés mis en évidence dans les différentes fractions obtenues après séparation sur gel de silice.

D'une part, nous remarquons la présence de di méthyl éthyl benzène, de diméthyl styrène, isolés auparavant dans les composés piégés sur polymère poreux. Dans ces conditions, nous pouvons penser que contrairement à ce que nous avons supposé : il ne s'agit pas de produits résultant de la décomposition du Chromosorb 105 et du Porapak Q. Il s'agit donc vraisemblablement de composés caractéristiques de l'arôme de mangue comme l'avaient suggéré Mac LEOD et GONZALEZ de TROCONIS (1932).

D'autre part, la présence d'hexanol et cis-hexène-3 ol, en général responsable de la note verte ou herbacée de la plupart des fruits confère une odeur fraîche à la fraction F<sub>3</sub>. Ils ont été signalés par d'autres auteurs dans les composés volatils de fruit. Ces alcools en C<sub>6</sub> résulteraient de l'action d'enzymes (fig. 30), lipoxygénase, enzyme de clivage et alcool deshydrogénase sur les acides gras insaturés (ERICKSSON, 1979).

Les esters éthyliques représentent quantitativement, une fraction importante des composés volatils ; ce qui laisse penser à une absence d'activité estérase dans la pulpe de mangue.

Tableau 18 : Récapitulatif des composés présents dans les cinq fractions.

<u>Hydrocarbures:</u>	<u>Alcools:</u>
: $\Delta_3$ Carène	: Hexanol
: di-Méthyl-éthyl benzène	: cis-Hexene-3 ol
: di-Méthyl styrène	: $\alpha$ -Terpinéol
: Limonène	: Phényl-2 éthanol
: $\alpha$ -Copaène	
: $\alpha$ -Bergamotène	<u>Composés carbonylés:</u>
: cis-Caryophyllène	: Géraniol
: $\alpha$ -Guaiène	: Acétoïne
: Eremophilène	
: $\alpha$ -Muuroène	<u>Acides:</u>
: $\gamma$ -Cadinène	: Acide butyrique
	: Acide hexanoïque
<u>Esters:</u>	
: Caprylate d'éthyle	<u>Lactones:</u>
: Caprate d'éthyle	: $\gamma$ -Butyrolactone
: Laurate d'éthyle	: $\gamma$ -Octalactone
: Myristate d'éthyle	: $\gamma$ -Palmitolactone
: Palmitate d'éthyle	
: DL $\beta$ -Hydroxybutyrate d'éthyle	<u>Divers:</u>
	: Oxyde d' $\alpha$ -pinène
	: di-Tert-butyl-2,6 méthyl-4 phénol



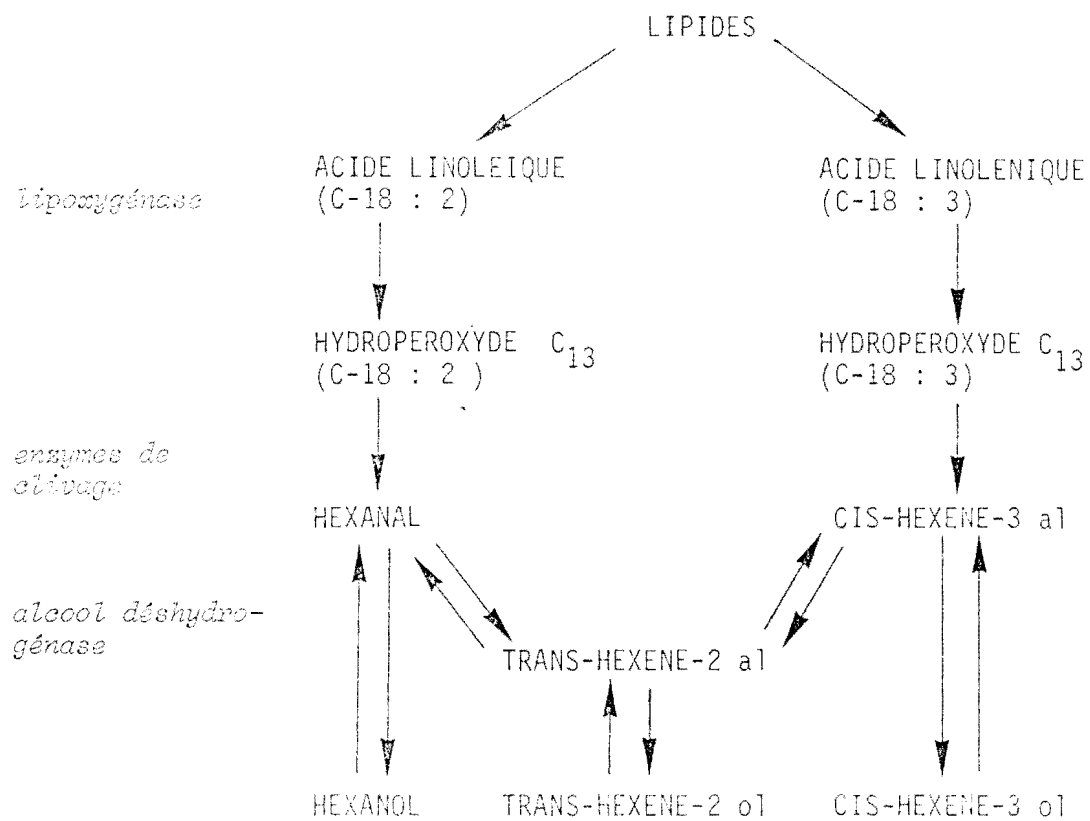


Fig. 30 - Schéma des voies de formation des aldéhydes et alcools en C<sub>6</sub> à partir des acides gras polyinsaturés en C<sub>18</sub>. (ERICKSSON, 1979).

Les hydrocarbures terpéniques mis en évidence en quantité appréciable, ont vraisemblablement pour origine la cire cuticulaire de la mangue ou fibres importantes dans le cas des mangos utilisés dans ce travail.

Il serait intéressant par la suite de vérifier ce point en utilisant d'une part des fruits préalablement pelés, d'autre part des mangues greffées.

### III Constituants volatils de la pulpe de mangue

Compte tenu des résultats obtenus à partir des piégeages sur polymère poreux et des fractionnements, il nous a été possible d'entreprendre l'étude des constituants volatils présents dans le jus frais.

L'analyse des spectres de masse des constituants de l'extrait total (chromatogramme fig. 31, tableau 19) nous a permis de confirmer la présence des monoterpènes, sesquiterpènes et acides organiques mis en évidence à l'aide des techniques précédemment mises en oeuvre.

Nous avons, en outre, isolés dans cet extrait, les monoterpènes suivants :

- le camphène (pic n°3) qui n'a jamais été signalé auparavant dans l'essence de mangue.

- le  $\beta$ -phellandrène (pic n°10) dont le spectre de masse (fig. 32) présente un pic de base à  $m/e = 93$  et un pic moléculaire à  $m/e = 136$ . Ce composé est cité parmi les composés volatils de la mangue par Mac LEOD et GONZALEZ de TROCONIS (1982) ; il en est de même du p-cymène.

- le cis-ocimène (pic n°11) mis en évidence dans l'arôme de mangue par HUNTER et al (1974), IDSTEIN et SCHREIER (1983).

- l'allonurone (pic n°12), il a été isolé par HUNTER et al (1974).

- le tenuinolène (pic n°15) qui donne un pic de base à  $m/e = 93$ , un pic moléculaire important à  $m/e = 136$  et des fragments à  $m/e = 121, 39, 41, 79, 91$ . Sa présence a été confirmée par son indice de rétention (JENNINGS et SHIBAMOTO, 1980).

Par ailleurs, l'examen des spectres de masse des composés 34, 39 et 43 nous indique la présence d'un pic moléculaire à  $m/e = 204$  et des coupures à  $m/e = 129, 175, 147, 121, 105 \dots$ , caractéristiques des sesquiterpènes ; mais il ne nous a pas été possible de les identifier. Il en est de même du pic n°35 dont le spectre de masse présente un pic de base à  $m/e = 135$  caractéristique d'un dérivé aromatique.

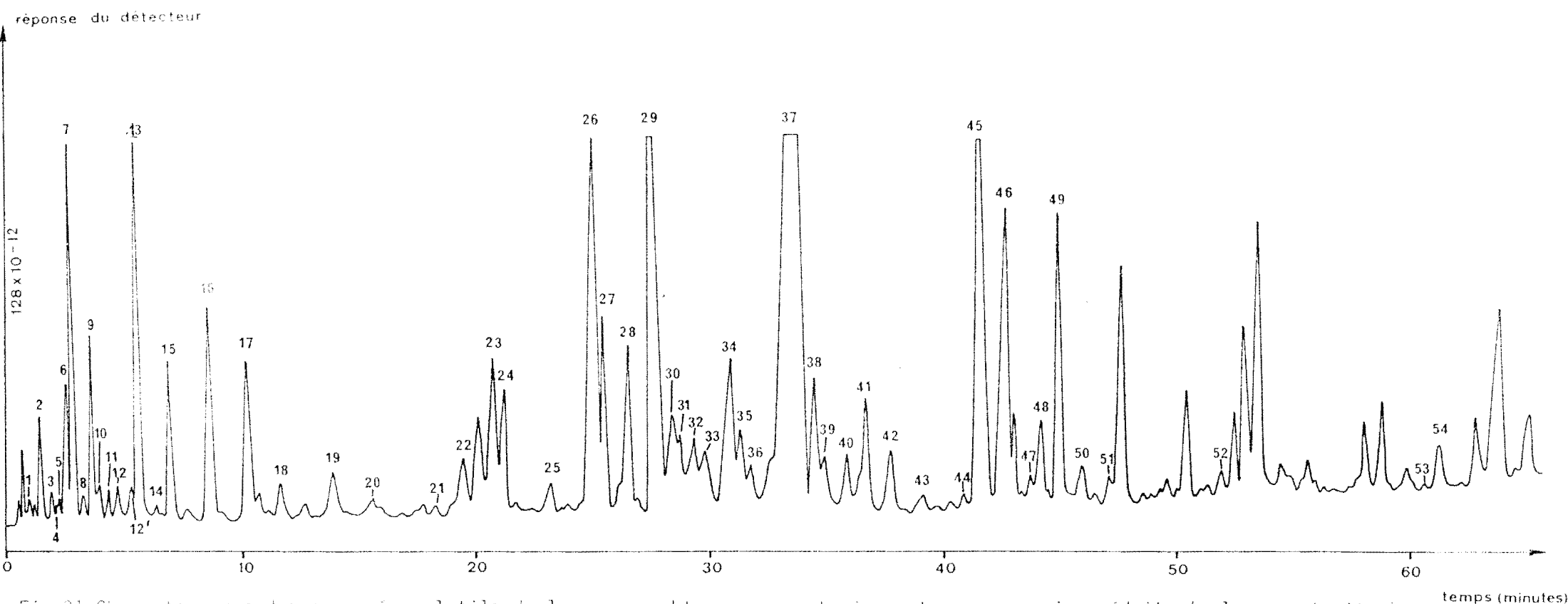


Fig 31 Chromatogramme des composés volatils de la mangue obtenus par entrainement sous pression réduite (pulpe non traitée) temps (minutes)

Tableau 10 : Composés volatils identifiés à partir du jus frais.

N°	Composé	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM	TK
1	$\alpha$ -pinène	1039	+	+
2	linalène	1055	+	+
3	camphène	1083	+	+
4	hexanal	1084	+?	+
5	$\beta$ -pinène	1124	+	+
6	myrcène	1156	+	+
7	$\alpha$ -caryophène	1165	+	+
8	$\alpha$ -phellandrène	1177	+	+
9	limonène	1206	+	+
10	$\beta$ -phellandrène	1216	+	-
11	cis-ocimène	1228	+	-
12	$\gamma$ -terpinène	1251	+	+
12'	alloocimène	-	+	-
13	p-cymène	1272	+	+
14	acétone	1276	+	+
15	terpinolène	1287	+	-
16	hexanol	1316	+	+
17	cis-hexène-3 ol	1351	+	+
18	acide acétique	1419	+	+
19	caprylate d'éthyle	1423	+	+
20	furfural	1449	+	+
21	acétyl-2 furanne	1491	+	+
22	benzaldéhyde	1502	+	-
23	isolongifolène	-	+	+
24	$\alpha$ -copaène	1519	+	-
25	méthyl-5 furfural	1563	+	+
26	D,L-hydroxybutyrate d'éthyle	-	+	+
27	$\alpha$ -bergamotène	-	+	-
28	$\beta$ -farnesène	-	+	-
29	acide butyrique	-	+	+
30	cis-caryophyllène	1618	+	-
31	$\alpha$ -gualène	1629	+	-
32	$\gamma$ -butyrolactone	1632	+	+
33	alcool furfurylique	-	+	+
34	sesquiterpène	-	+	-
35	dérivé aromatique	-	+	-
36	$\alpha$ -terpinéol	1661	+	+
37	eremophilène	-	+	-
38	$\alpha$ -liliodendrone	1662	+	-
39	sesquiterpène	-	+	-
40	geraniol	1730	+	+
41	$\alpha$ -muroliène	1730	+	-
42	$\alpha$ -cadirène	1766	+	-
43	sesquiterpène	-	+	-
44	damascenone	-	+	+
45	acide hexanoïque	-	+	+
46	lactate d'éthyle	1826	+	+
47	$\gamma$ -lactone	-	+	-
48	phényl-2 éthanol	1859	+	+
49	octalactone	1883	+	-
50	phénol	1912	+	+
51	acide 2-oxopropanoïque	1935	+	+
52	acétate d'éthyle	2027	+	+
53	acide acétylsalicylique	2084	+	+
54	palmitate d'éthyle	-	+	+

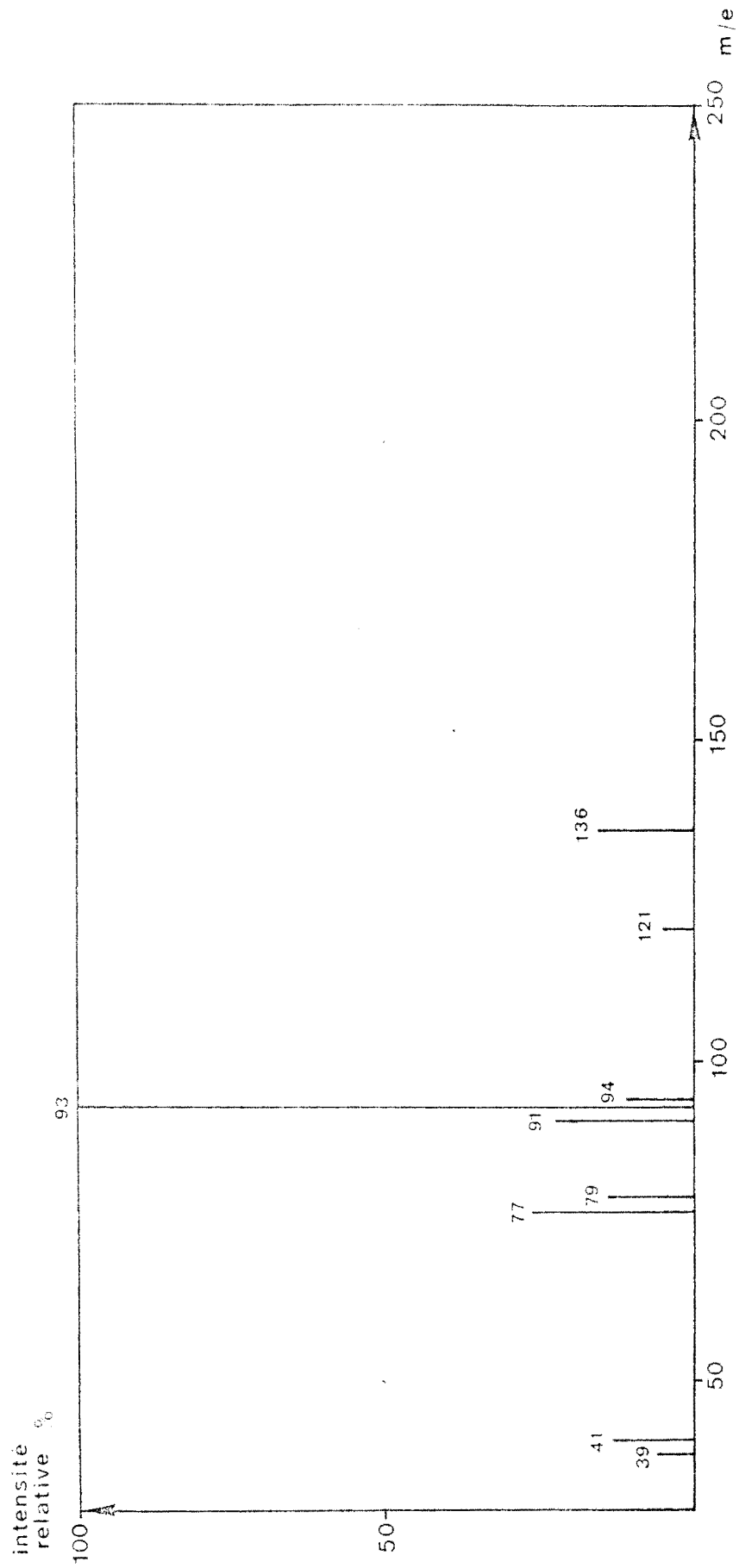


Fig 32 Spectre de masse du 2-phenylindane.

Enfin la présence de certains constituants mineurs nous a été suggérée par l'étude des composés volatils présents dans le jus de mangue soumis à des traitements thermiques qui fera l'objet du chapitre suivant, il s'agit des dérivés furanniques, de la  $\beta$ -ionone, de la damascenone, de l' $\alpha$ -terpinéol, de la dihydroactinidiolide et de l'acétyl-2 pyrrole.

Pour conclure, nous avons classé dans le tableau 20, les composés volatils nouvellement isolés dans la présente étude.

Nous remarquons finalement parmi les constituants volatils de la pulpe de mangue, une majorité de composés terpéniques et en particulier le  $\Delta_3$  carène. Mac LEOO et GONZALEZ de TROCENIS (1982) considéraient ce composé comme étant un constituant très important de l'arôme de mangue ; mais qui pourrait être spécifique aux fruits originaires de l'Amérique du Sud et en l'occurrence, le Venezuela. La présence du  $\Delta_3$  carène, parmi les constituants identifiés, nous permet de penser qu'il est seulement caractéristique de l'arôme de mangue sans particularité géographique.

Par ailleurs, l'importance quantitative de l'érémophilène (pic n°37) non révélé auparavant, parmi les composés volatils de la mangue pourrait être caractéristique des mangos qui ont été utilisés au cours de ce travail.

La mise en évidence par GHOLAP et BANDYOPADHYAY (1977) du cis-ocimène et du  $\beta$ -myrcène dans l'arôme de mangue verte (le latex), respectivement dans la variété Alphonso et Batali, permet de penser que les composés terpéniques interviennent très tôt dans le développement de l'arôme du fruit.

D'une part, la présence des alcools : hexanols et cis-hexène-3 ol qu'on retrouve dans l'essence de nombreux fruits (fraise, orange, tomate ...) confère une odeur fraîche, herbeuse à l'arôme de mangue.

D'autre part, on peut penser que l'odeur fruitée de la mangue, résulterait de la présence des esters éthyliques d'acides gras : caprylate, caprate, laurate, myristate et palmitate) et en particulier le caprylate d'éthyle qui a une odeur à la fois florale et fruitée (FENAROLI, 1970).

Il convient aussi de noter que les lactones interviennent dans l'arôme du fruit. Selon GHOLAP et BANDYOPADHYAY (1980) les acides gras en  $C_{16}$  contribueraient à la formation des lactones au moment du mûrissement de la mangue, variété Alphonso. Ces auteurs précisent qu'il est possible

Tableau 20 : Nouveaux composés isolés dans l'arôme de mangue.

<u>Hydrocarbures</u>	<u>Alcools</u>
Camphène	Hexanol
$\alpha$ -Fenchène	cis-Hexène-3 ol
$\beta$ -pinène	alcool benzylique
diméthyl éthyl benzène	alcool furfurylique
o,m,p-diéthyl benzène	
Ethyl styrène	<u>Lactones</u>
Terpinolène	$\gamma$ -palmitolactone
Isolongifolène	dihydroactinidiolide
$\alpha$ -copaène	
$\alpha$ -bergamotène	<u>Composés carbonylés</u>
$\beta$ -farnesène	Hexanal
$\alpha$ -guaiène	gèranial
eremophilène	acétylpyrrole
alloaromadendrene	Damascenone
$\alpha$ -muurolène	
$\gamma$ -cadinène	<u>Acides</u>
Naphtalène	acide butyrique
	acide hexanoïque
<u>Esters</u>	<u>Divers</u>
Caprylate d'éthyle	Oxyde d' $\alpha$ -pinène
DL $\beta$ -hydroxy butyrate d'éthyle	
Myristate d'éthyle	
Palmitate d'éthyle	

que les acides gras interviennent dans le développement de l'arôme du fruit mûr. Ces mêmes auteurs (1975a) constatent que le rapport du taux d'acide palmitique sur acide palmitoléique est en corrélation avec l'arôme et la flaveur de la mangue. Ils ont étudié deux variétés différentes : Alphonso et Totapuri, et ont remarqué que plus le fruit mûrissait, plus le rapport devenait faible et plus la mangue était parfumée, et ceci est valable dans les deux cas.

Les résultats que nous avons obtenus confirment et précisent les données de ces auteurs. En effet, un certain nombre de composés que nous avons identifiés et dont nous pensons qu'ils jouent un rôle dans l'arôme du fruit, sont liés au métabolisme lipidique. Il s'agit :

- des alcools à 6 atomes de carbone résultant de la dégradation enzymatique des acides gras polyinsaturés.

- des esters éthyliques d'acides gras

- de lactones provenant vraisemblablement du métabolisme de ces acides gras.

- des acides à chaînes courtes : acétique, butyrique et hexanoïque, formés par  $\beta$ -oxydation des acides à chaîne plus longue.

- du  $\beta$ -hydroxybutyrate d'éthyle, dans ce cas il est probable que l'isomère présent dans le jus de mangue soit l'isomère L, dans la mesure où le L $\beta$ -hydroxybutyl CoA est un intermédiaire dans la  $\beta$ -oxydation des acides gras.

L'ensemble de ces résultats soulignent l'intérêt qu'il y aurait à suivre l'évolution des composés volatils de la mangue, en fonction de la maturation : en étudiant plus particulièrement le métabolisme lipidique et le développement de l'arôme du fruit.



### C H A P I T R E III

#### - INFLUENCE DU CHAUFFAGE -

##### I - INFLUENCE DU CHAUFFAGE SUR LA NATURE DES CONSTITUANTS VOLATILS

La plupart des processus technologiques utilisés dans la transformation des fruits ou des légumes en conserve, ou de produits dérivés (jus, concentrés etc ...) conduisent à des modifications importantes de saveurs, particulièrement dans les jus de fruits. Modification des constituants volatils initialement présents dans les produits non traités d'une part, et d'autre part formation de composés volatils nouveaux à la suite de la dégradation thermique de certains constituants.

De nombreuses études ont été effectuées dans ce domaine. SLOAN et al (1969) ont montré que les dérivés furanniques étaient les principaux produits formés lors du chauffage à 120°C pendant 30 minutes de la prune et de la fraise.

NURSTEN et WOOLFE (1972), BRULÉ (1973) ont signalé la présence de ces dérivés dans la pomme chauffée.

Après traitement thermique à l'échelle industrielle du jus de tomate, SIESO et CROUZET (1977) ont remarqué une diminution de la concentration des composés représentatifs de la note fraîche de la tomate (hexanal, hexanols).

Compte tenu de ces données, nous avons entrepris le chauffage de la pulpe de mangue à des températures (100°C) et pendant des temps (1 H et 3 H) différents à ceux utilisés dans l'industrie ; afin de pouvoir identifier les composés formés au cours du traitement thermique.

Au cours de cette étude, nous nous limiterons aux données essentiellement qualitatives destinées à préparer un travail ultérieur sur les variations quantitatives susceptibles d'intervenir en cours de traitements technologiques du jus.

Parmi les composés qui subissent des modifications en cours de traitement, nous avons pu mettre en évidence des terpènes, des dérivés furanniques, des composés connus comme résultant de la dégradation des caroténoïdes et des composés divers.

#### I-1 Les terpènes

Si on compare les trois chromatogrammes obtenus à partir du jus frais (fig. 31), jus chauffé pendant 1 heure (fig. 33, tableau 21) et pendant 3 heures (fig. 34, tableau 22), nous constatons une diminution progressive de certains terpènes en fonction du temps de traitement.

Il s'agit pour les monoterpènes : du  $\Delta_3$ -carène, du limonène, du p-cymène et du terpinolène.

En ce qui concerne les sesquiterpènes, nous observons une diminution de l'isolongifolène, de l' $\alpha$ -bergamotène et de l'eremophilène.

Inversement certains constituants mineurs dans le jus frais :  $\alpha$ -terpinéol,  $\gamma$ -terpinène et  $\alpha$ -phellandrène se retrouvent en plus grande proportion dans le jus chauffé.

Dans l'extrait obtenu à partir du jus de "citrus unshiu", concentré par lyophilisation, IMAGAWA et al (1973) ont trouvé que la quantité d' $\alpha$ -terpinéol, de terpinen-4-ol a augmenté alors que celle du myrcène, du p-cymène, du  $\gamma$ -terpinène, du d-limonène et du linalol diminuait.

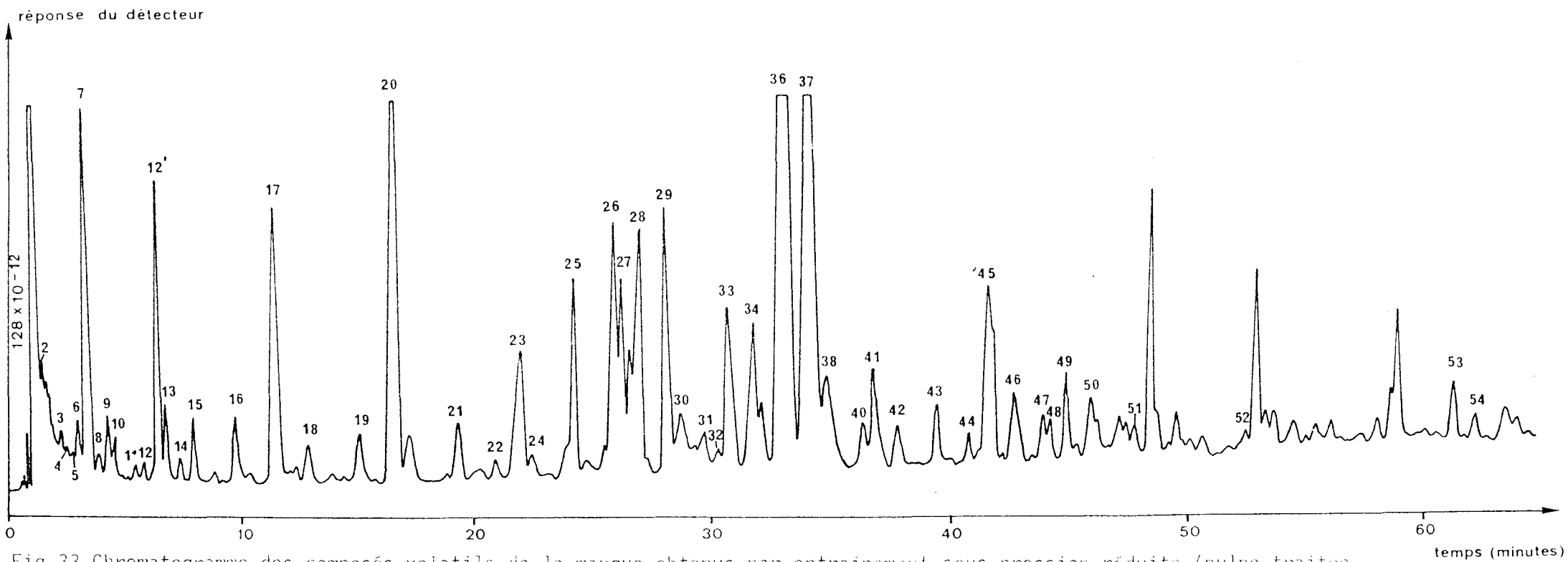


Fig 33 Chromatogramme des composés volatils de la mangue obtenus par entraînement sous pression réduite (pulpe traitée pendant 1 heure à 100°C).

Tableau 21 : Composés volatils identifiés à partir du jus de mangue chauffé pendant 1 heure.

n° pic	Composés	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM	TR
2	toluène	1055	+	+
3	camphène	1083	+	+
4	hexanal	1084	+	+
5	$\beta$ -pinène	1124	+	+
6	myrcène	1156	+	+
7	$\Delta^3$ -carène	1165	+	+
8	$\alpha$ -phellandrène	1177	+	+
9	limonène	1206	+	+
10	$\beta$ -phellandrène	1216	+	-
11	cis-ocimène	1228	+	-
12	$\gamma$ -terpinène	1251	+	+
12'	allo-ocimène	-	+	-
13	p-cymène	1272	+	+
14	acétone	1276	+	+
15	terpinolène	1287	+	-
16	hexanol	1316	+	+
17	cis-hexène-3 ol	1351	+	+
18	acide acétique	1419	+	+
19	caprylate d'éthyle	1423	+	+
20	furfural	1449	+	+
21	acétyl -2 furanne	1491	+	+
22	benzaldéhyde	1502	+	-
23	isolongifolène	-	+	+
24	$\alpha$ -copaène	1519	+	-
25	méthyle-5 furfural	1563	+	+
26	DL-hydroxyburate d'éthyle	-	+	-
27	$\alpha$ -bergamotène	-	+	-
28	$\beta$ -farnesène	-	+	-
29	acide butyrique	-	+	+
30	cis-caryophyllène	1618	+	-
31	$\alpha$ -guaiène	1629	+	-
32	$\gamma$ -butyrolactone	1632	+	+
33	alcool furfurylique	-	+	+
34	sesquiterpène	-	+	-
35	dérivé aromatique	-	+	-
36	$\alpha$ -terpinéol	1661	+	+
37	eremophilène	-	+	-
38	alloaromadendrène	1662	+	-
40	géraniol	1730	+	+
41	$\gamma$ -muurolène	1730	+	-
42	$\gamma$ -cadinène	1766	+	-
43	sesquiterpène	-	+	-
44	damascenone	-	+	+
45	acide hexanoïque	-	+	+
45'	alcool benzylique	1822	+	-
46	laurate d'éthyle	1826	+	+
47	$\gamma$ -lactone	-	+	-
48	phényl-2 éthanol	1859	+	+
49	$\gamma$ -octalactone	1883	+	+
50	$\beta$ -ionone	1918	+	+
51	acétyl -2 pyrrole	1935	+	+
52	myristate d'éthyle	2027	+	+
53	dihydroactinidiolide	2324	+	+
54	palmitate d'éthyle	-	+	+

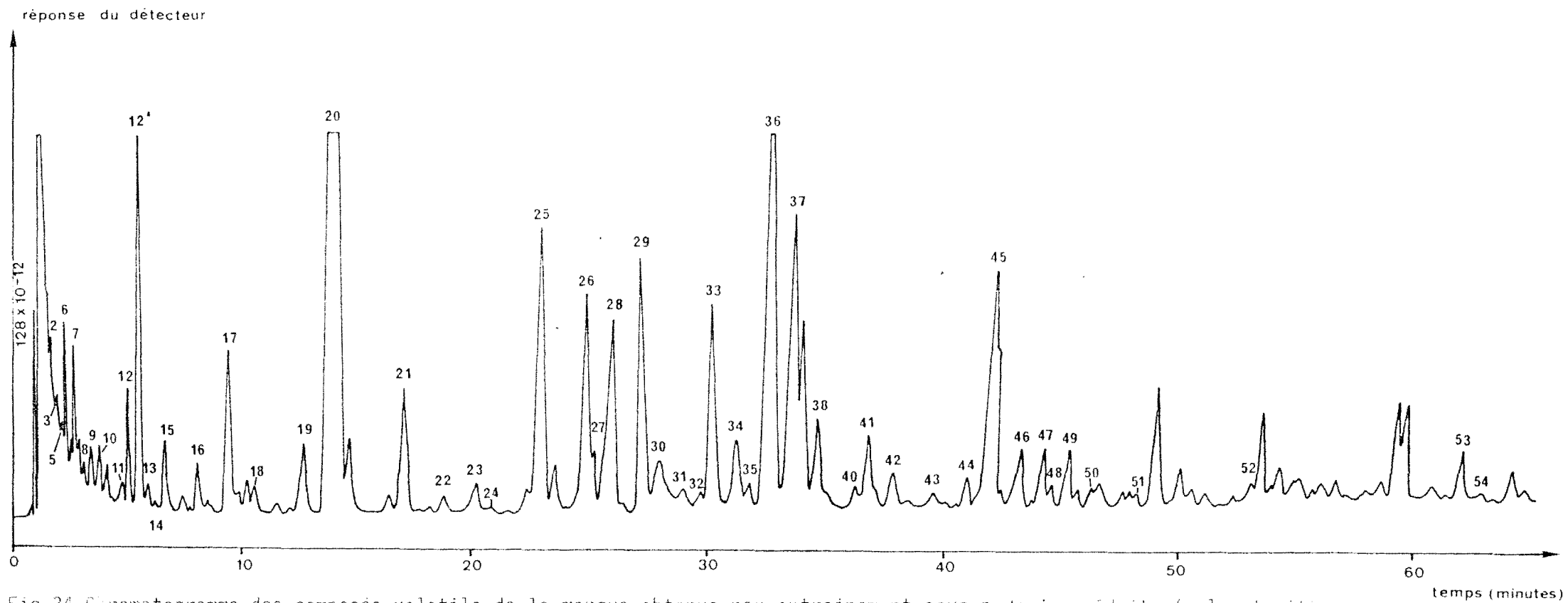


Fig 34 Chromatogramme des composés volatils de la mangue obtenus par entrainement sous pression réduite (pulpe traitée pendant 3heures à 100°).

Tableau 22 : Composés volatils identifiés à partir du jus de mangue chauffé pendant 3 heures.

n° pic	Composés	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM	TR
2	toluène	1055	+	+
3	caophène	1083	+	+
5	β-pinène	1124	+	-
6	myrcène	1156	+	+
7	β-carène	1165	+	+
8	α-phellandrène	1177	+	+
9	limonène	1206	+	+
10	β-phellandrene	1216	+	+
11	cis-ocimène	1228	+	-
12	γ-terpinène	1251	+	+
12'	allo-ocimène	-	+	-
13	p-cymène	1272	+	+
14	acétone	1276	+	+
15	terpinolène	1287	+	-
16	hexanol	1316	+	+
17	cis- hexène-3 ol	1351	+	+
18	acide acétique	1419	-	+
19	caprylate d'éthyle	1423	-	+
20	furfural	1449	+	+
21	acétyl-2 furanne	1491	+	-
22	benzaldehyde	1502	+	-
23	isolongifolène	-	+	+
24	α-copaène	1519	+	-
25	méthyl-5 furfural	1563	+	+
26	DL-3-hydroxybutyrate d'éthyle	-	+	-
27	α-bergamotène	-	+	-
28	α-farnesène	-	+	-
29	acide butyrique	-	+	-
30	cis-caryophyllène	1618	+	-
31	α-guaiène	1629	+	-
32	γ-butyrolactone	1632	+	+
33	alcool furfurylique	-	+	+
34	sesquiterpène	-	+	-
35	dérivé aromatique	-	+	-
36	α-terpinéol	1661	+	+
37	eremophilène	-	+	-
38	alloaromadendrène	1662	+	-
40	gèranial	1730	+	+
41	α-muunolène	1730	+	-
42	γ-cadinène	1766	+	-
43	sesquiterpène	-	+	-
44	damascenone	-	+	+
45	acide hexanoïque	-	+	+
45'	alcool benzylrique	1822	+	+
46	laurate d'éthyle	1826	+	+
47	γ-lactone	-	+	-
48	phényl-2 éthanol	1859	+	+
49	γ-octalactone	1883	+	+
50	β-ionone	1918	+	+
51	acétyl-2 pyrrole	1935	+	+
52	myristate d'éthyle	2027	+	+
53	dihydroactinidiolide	2324	-	+
54	palmitate d'éthyle	-	+	+

Par ailleurs, CHAN et al (1973) signalent une augmentation de l' $\alpha$ -terpinéol au cours d'un traitement de la purée de papaye faisant intervenir une acidification et un traitement thermique (95°C pendant 2 minutes). KARLSSON EKSTROM et Von SYDOW (1973 a,b) ont étudié les corrélations entre les données sensorielles et instrumentales relatives au jus de cassis. Ils ont trouvé qu'en chauffant de tels jus, les changements sensoriels des arômes étaient liés à la diminution des hydrocarbures terpéniques et à l'augmentation des quantités d'aldéhydes.

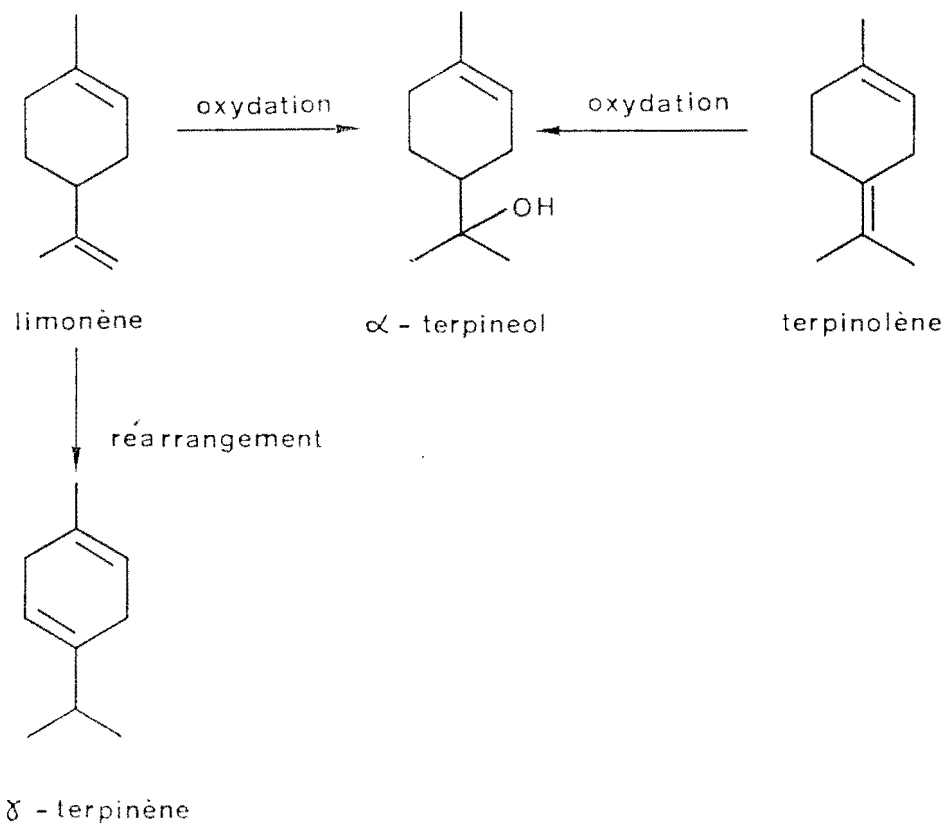
Par ailleurs, SCHREIER et al (1977) indiquent que le chauffage du jus d'orange par "flash pasteurisation" ou par pasteurisation, entraînait une augmentation de l' $\alpha$ -terpinéol, du terpinène-4 ol, du carvéol, par rapport au jus non traité. SOUTY et REICH (1978) montrent que les traitements technologiques auxquels sont soumis des pêches (Pavie, Baby gold 6) lors de la préparation des fruits au sirop conduisaient à une oxydation des alcools terpéniques et des terpènes. Ces auteurs notent une augmentation de la quantité d' $\alpha$ -terpinéol qui est reliée à l'oxydation du limonène ou à la cyclisation du géraniol ou du nérol. Finalement CHAIROTE (1980) constate une diminution de la concentration du limonène et du  $\gamma$ -terpinène après traitement thermique du jus d'abricot. Cependant il remarque une augmentation du p-cymène contrairement à nos résultats, et à ceux obtenus par RODRIGUEZ (1978) sur les oreillons d'abricots.

Compte tenu de ces données, nous pouvons penser que les modifications intervenant au niveau des terpènes peuvent s'expliquer par des réactions de réarrangement et d'oxydation intervenant au cours du chauffage.

Le réarrangement du limonène conduirait à la formation de  $\gamma$ -terpinène (DIECKMANN et PALAMAND, 1974 ; RODRIGUEZ, 1978 ; CHAIROTE, 1980).

Par ailleurs, l'oxydation du limonène entraînerait la formation d' $\alpha$ -terpinéol. Contrairement aux données de la littérature nous n'avons pas observé la formation de carvéol et de carvone. Il est vraisemblable qu'un tel processus intervienne également au niveau du terpinolène.

En ce qui concerne la diminution observée par le  $\Delta_3$ -carène, on peut envisager l'existence d'une réaction de réarrangement conduisant à la formation de  $\alpha$ -phellandrène.



Enfin, il est possible de relier l'augmentation de la concentration en alloocimène au cours du traitement, à la diminution de concentration en p-cymène en envisageant une ouverture du cycle sous l'action de la chaleur en milieu acide.





Nous ne disposons pas de données suffisantes pour avancer des mécanismes permettant de rendre compte des modifications survenant au niveau des sesquiterpènes.

I-2 Les dérivés furanniques

Après traitement thermique, nous constatons l'augmentation de la concentration de composés que nous avons identifiés comme appartenant à la série du furanne (tableau 23). Il s'agit du furfural, de l'acétyl-2 furanne, du méthyl-5 furfural et de l'alcool furfurylique.

Ces composés furanniques proviennent très certainement de la dégradation thermique en milieu aqueux de l'acide ascorbique.

Tableau 23 : Dérivés du furanne identifiés dans le jus de mangue.

n° pic	Constituant	Indice de rétention	Mode d'identification	
			SM (m/e)	TR
20	Furfural	1449	39,96(M <sup>+</sup> ),95,38	+
21	Acétyl-2 furanne	1491	95,73,39,110(M <sup>+</sup> ),96	+
25	Méthyl-5 furfural	1563	53,110(M <sup>+</sup> ),109,43	+
33	Alcool furfurylique	-	39,98(M <sup>+</sup> ),31,67,80	+

En effet, TATUM et al (1969) ont isolé ces composés parmi les produits de dégradation qui se forment lors du chauffage des solutions aqueuses d'acide ascorbique. FRAGERSON (1969) signale ces composés comme étant des produits formés par dégradation thermique des sucres.

Par ailleurs, SLOAN et al (1969) révèlent que ces dérivés furaniques étaient les principaux produits lors du chauffage de la prune et de la fraise. FERRETTI et al (1970) mettent en évidence ces composés parmi les produits formés au cours du brunissement non enzymatique d'un système modèle lactose-caséine conservé pendant 8 jours à 80°C à une humidité relative de 85%.

### I-3 Les composés résultant de la dégradation des caroténoïdes

Lors du chauffage de la pulpe de mangue à 100°C, nous remarquons une augmentation, par rapport au jus frais, de la concentration en  $\beta$ -ionone après une heure de traitement, par contre au bout de trois heures, nous observons une baisse de la concentration de ce constituant.

Nous constatons par ailleurs, l'augmentation de la concentration de la dihydroactinidiolide au cours du traitement thermique.

Nous notons aussi la présence constante de la damascenone, avec une augmentation de sa concentration après chauffage.

Tous ces composés sont connus comme résultant de la dégradation du  $\beta$ -carotène.

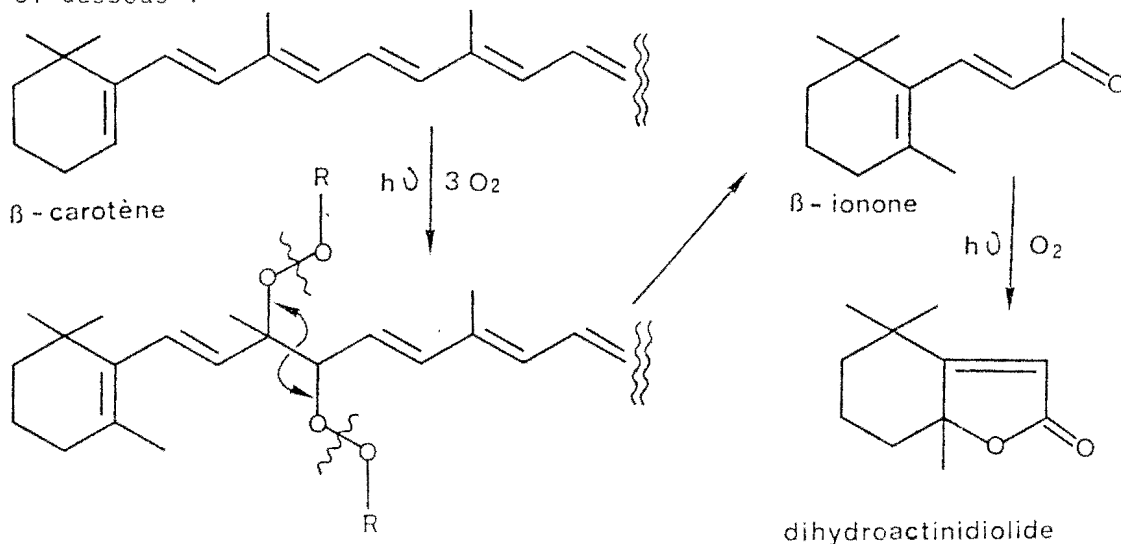
En effet, la première observation de composés volatils se formant après traitement thermique de certains caroténoïdes a été effectuée, il y a environ 50 ans (KUHN et WINTERSTEIN, 1932). L'odeur particulière prise par les carottes déshydratées, stockées en présence d'oxygène, a pour origine l'oxydation des carotènes (AYERS et al, 1964). SANDERSON et al (1971) confirment l'altération des caroténoïdes de la feuille fraîche de thé vert pendant divers stades de la transformation en thé noir. Ils montrent sur des systèmes modèles, le rôle des carotènes dans la formation de l'arôme du thé noir. MOUTONNET (1976) étudie le mécanisme de la dégradation des caroténoïdes de la prune d'Ente, ainsi que l'intervention de ces pigments dans la formation de l'arôme du pruneau d'Agen. Il constate au cours du séchage des pruneaux, une perte importante des caroténoïdes : environ 60 % des carotènes et des xanthophylles sont dégradés.

Après traitement thermique, des caroténoïdes et plus particulièrement du  $\beta$ -carotène, certains auteurs ont mis en évidence la formation de  $\beta$ -ionone, de dihydroactinidiolide et d'autres composés volatils issus de cette dégradation (LAROE et SHIPLEY, 1970 ; MURRAY et al, 1972 ; OHLOFF, 1972 ; SCHREIER et al, 1979 ; DRAWERT et al, 1981 ; KANASAWUD, 1982).

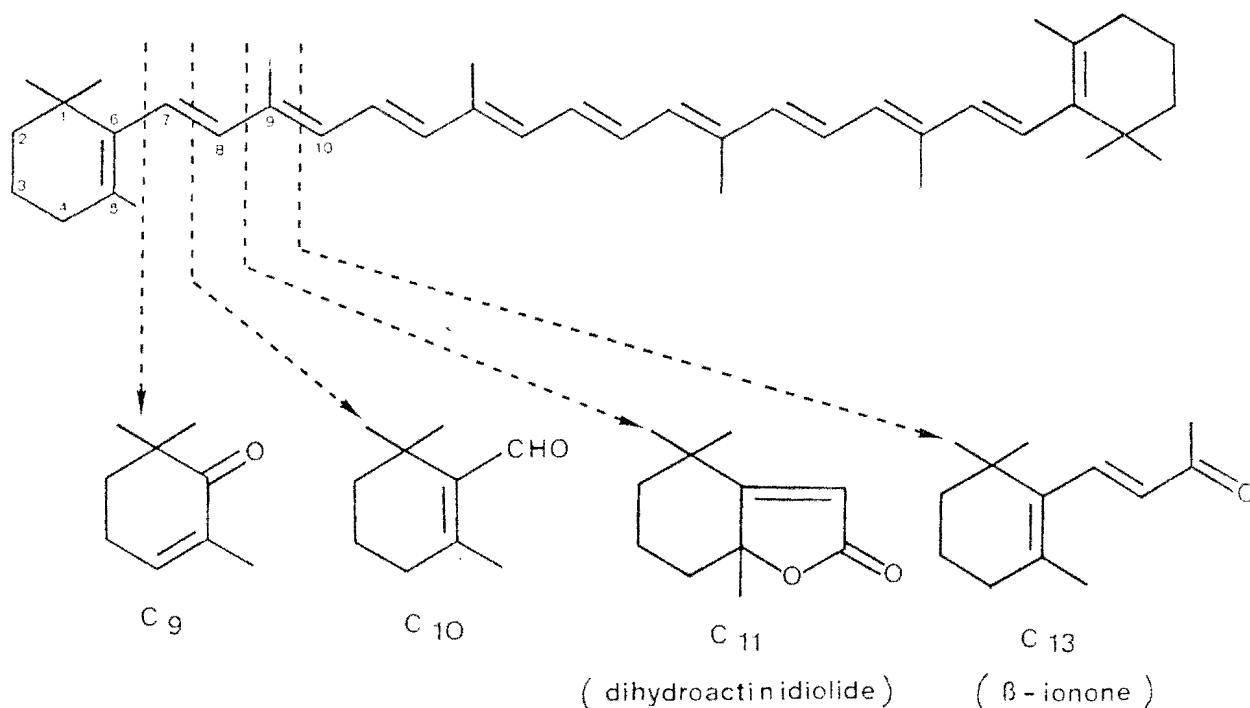
SANDERSON et GRAHAM (1973) ont isolé la dihydroactinidiolide parmi les constituants volatils du thé noir ; et ils estiment que ce composé important se formerait pendant le stade qui suit la fermentation, stade pendant lequel la température est amenée de l'ambiance à 65°C puis 85°C et le pourcentage d'humidité de 60 à 3%. Par ailleurs, SCHREIER et al (1976) ont mis en évidence la dihydroactinidiolide parmi les composés volatils du raisin, MOUTONNET (1978) dans le pruneau d'Agen, CHAIROTE (1980) dans le jus d'abricot, ENZELL (1981) dans les composés volatils du tabac.

Par ailleurs, selon DEMOLE et BERTHET (1971), de SMEDT et LIDDLE (1975) et FUJIMORI et al (1976) la damascenone résulterait de la dégradation des caroténoïdes. Cependant, ce composé n'a pas été mis en évidence parmi les constituants volatils issus de la dégradation thermique des systèmes modèles de  $\beta$ -carotène.

ISOE et al (1969) ont montré que la  $\beta$ -ionone et la dihydroactinidiolide se formaient par photo-oxydation du  $\beta$ -carotène selon le mécanisme ci-dessous :



ENZELL (1981) estime que la dégradation du  $\beta$ -carotène dans le tabac après la récolte, serait due à une photo-oxydation ou un autre type d'oxydation non enzymatique. Cette dégradation conduirait à la formation de composés en  $C_9$ ,  $C_{10}$  et  $C_{13}$ , après clivage des liaisons 6-7, 7-8, 8-9 et 9-10 du  $\beta$ -carotène, comme dans le schéma suivant :



Il faut noter que la damascenone est un composé en C<sub>13</sub>. Donc il peut bien résulter de cette oxydation soit directement, soit par un réarrangement de la β-ionone.



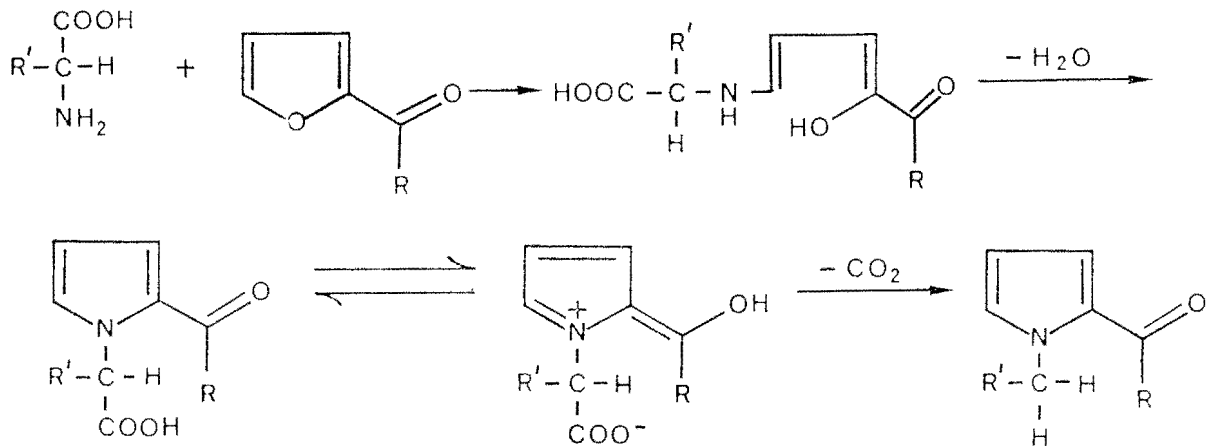
Compte tenu des conditions où nous avons opéré, nous ne pouvons pas envisager une dégradation enzymatique : les enzymes étant inhibées par la chaleur.

#### I-4 Composés divers

Après chauffage, nous observons l'augmentation de la concentration en acetyl-2 pyrrole.

Les pyrroles ont été isolés parmi les composés volatils des produits soumis à un traitement thermique plus ou moins prononcé (MAGA, 1981). Ce sont des composés susceptibles de se former au cours des réactions impliquées dans le brunissement non enzymatique. En effet, différents travaux effectués sur des systèmes modèles sucres-acides aminés, ou sucres-amines mettent en évidence des pyrroles (KATO et FUJIMAKI, 1970 ; FERRETTI et FLANAGAN, 1973). En ce qui concerne l'acetyl-2 pyrrole il a été isolé dans l'arôme du café torréfié (MERRIT et al, 1963 ; ANDRADE AISPURO, 1981) parmi les composés volatils du pruneau d'Agen (MOUTONNET, 1978).

Par ailleurs, RIZZI (1974) a montré que le chauffage de mélanges de furfural, d'acétyl furanne et d'acides aminés conduisait à la formation de N-alkyl-2 acyl pyrrole et propose le mécanisme ci-dessous :



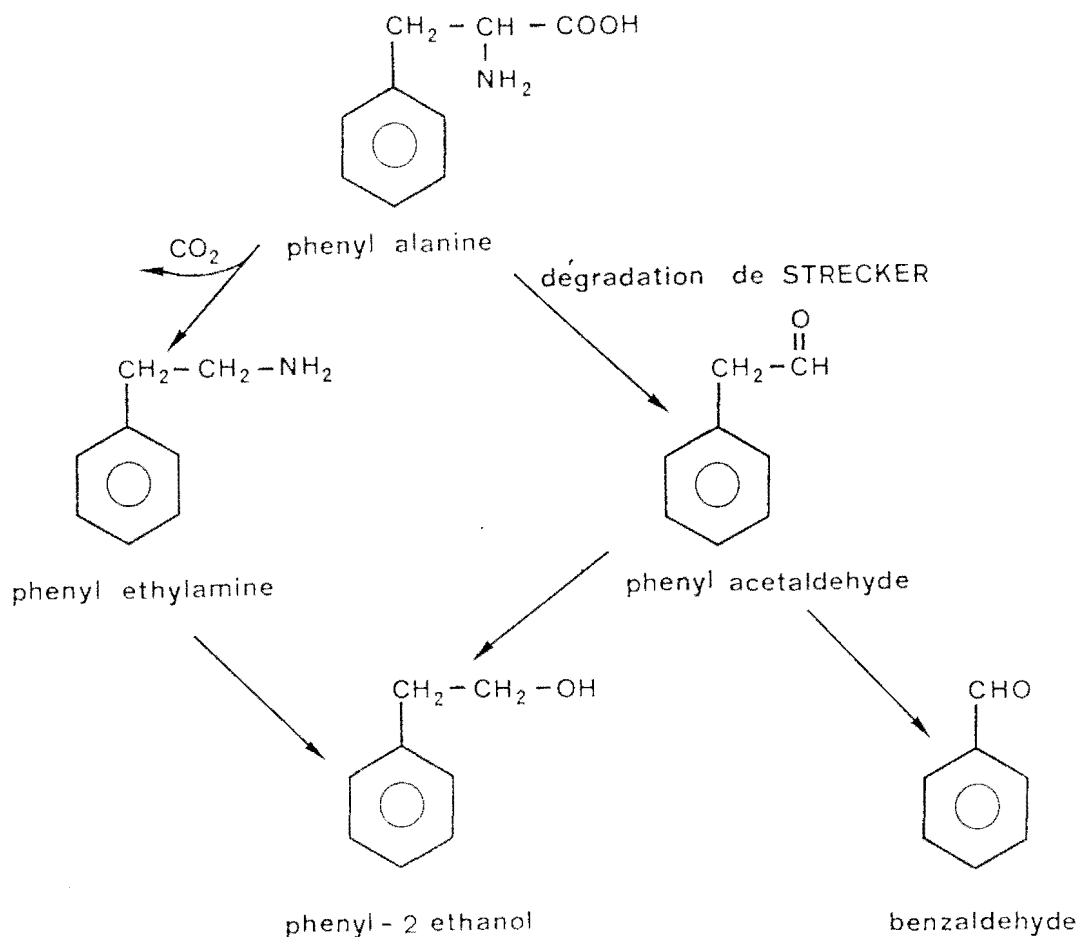
La présence de certains composés aromatiques benzaldéhyde, phényl-2 éthanol résulte vraisemblablement de l'action de la chaleur sur la phénylalanine.

D'une part, DARSLEY et QUESNEL (1972) ont montré, à l'aide de pré-curseur marqué au  $^{14}\text{C}$  qu'au cours de la fermentation, du séchage et de la torréfaction du cacao, on observe la formation de phénylacétaldéhyde à partir de la phénylalanine, certainement par dégradation de Strecker.

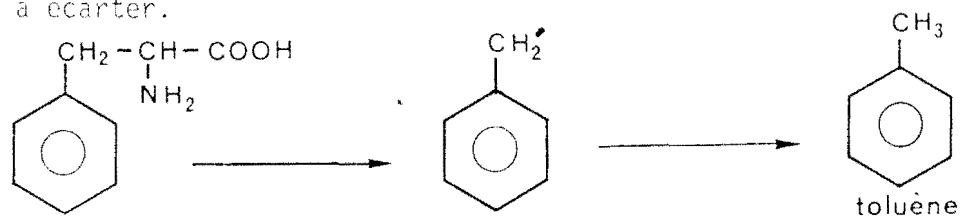
D'autre part, SECK (1979) indique à partir de systèmes modèles glucose ou fructose-phénylalanine ou acide ascorbique-phénylalanine, chauffés à des températures de 80 à 115°C pendant 1,8 à 7 minutes, la formation de phénylacétaldéhyde par dégradation de Strecker.

Le benzaldéhyde toujours présent à côté du phénylacétaldéhyde, serait un produit de dégradation de ce dernier (NURSTEN et WOOLFE, 1972).

Le phényl-2 éthanol résulterait d'une hydrogénation du phénylacétaldéhyde ; sa formation à partir de la phénylalanine a cependant été contestée par OKAMURA et WATANABE (1977) qui proposent une voie passant par l'intermédiaire de la phényl éthylamine.



Le toluène résulterait aussi de la phénylalanine suivant le schéma suivant (SECK, 1979), bien que sa formation par dégradation du  $\beta$ -carotène (La ROE et SHIPLEY, 1970 et SCHREIER et al, 1979) ne soit pas à écarter.



FRAGERSON (1969) également propose une autre voie de formation du toluène à partir de la dégradation thermique des sucres.

Du point de vue organoleptique, l'augmentation de certains composés peut conduire à une odeur aigre, acide, et de cuit. Selon PETERSON et al (1975) une certaine concentration d'acétyl-2 pyrrole serait à l'origine d'odeur désagréable et rappellerait celle du plastique chauffé.

Une certaine quantité d' $\alpha$ -terpinéol peut entraîner une odeur de légume cuit (CHAIROTE, 1980).

L'étude des modifications intervenant au niveau des composés volatils de la mangue au cours du traitement thermique ayant conduit à mettre en évidence le rôle de précurseurs possibles que pourraient jouer l'acide ascorbique et des pigments caroténoïdes, nous avons entrepris l'étude des modifications dont sont le siège ces composés au cours du chauffage.

## II - DEGRADATION DE L'ACIDE ASCORBIQUE

Il convient de noter que certains constituants volatils (furfural et dérivés furanniques) sont cités par divers auteurs comme étant des produits de dégradation des sucres ou de l'acide ascorbique.

TATUM et al (1969) ont identifié parmi les composés volatils formés lors de la dégradation en milieu aqueux de l'acide ascorbique, le furfural et l'alcool furfurylique. Selon ces auteurs, l'acétyl-2 furanne que l'on trouve dans les jus d'orange stockés proviendraient aussi de la dégradation de l'acide ascorbique.

Par ailleurs KAZENIAC et HALL (1970) signalent dans la tomate, que les précurseurs du furfural pourraient être l'acide uronique ou l'acide ascorbique. De même, SECK et al (1976), COULIBALY et al (1979) précisent que le furfural et les dérivés furanniques susceptibles de se former lors des traitements thermiques de jus de tomate, résulteraient soit de la dégradation des sucres, soit de l'acide ascorbique.

A partir de l'étude de différents systèmes modèles SECK (1979) montre que le furfural se formait principalement par dégradation de l'acide ascorbique. Par ailleurs, CHAIROTE (1980) constate une dégradation importante de l'acide ascorbique au cours du traitement thermique du jus d'abricot sans toutefois déceler la formation de composés furanniques.

Dans ces conditions, nous avons entrepris l'étude de la dégradation de l'acide ascorbique dans la pulpe de mangue avant et après chauffage.

Les résultats obtenus (tableau 24), montrent que la teneur en acide ascorbique du jus de mangue est fortement affectée par le traitement thermique.

Tableau 24 : Teneur en acide ascorbique du jus de mangue avant et après traitement thermique à 100°C pendant 1 et 3 heures.

Temps de chauffage	Teneur en acide ascorbique en mg/100g de pulpe
0	47,5
1 heure	23,75
3 heures	6,75

Nous constatons une baisse par rapport au jus frais, de la teneur en acide ascorbique de 50 % après 1 heure de traitement, et de 78,5 % après 3 heures.

CHAIROTE (1980) qui notait une perte de 45 % après un traitement thermique de 5 minutes à 98°C du jus d'abricot, estime que la réaction suit une cinétique d'ordre 1 sans rupture de pente. Ce qui nous permet de l'assimiler à une cinétique du brunissement non enzymatique appelé aussi "réaction de Maillard".

Le brunissement non enzymatique est un ensemble de réactions complexes, aboutissant souvent dans divers aliments, à des modifications favorables ou indésirables de l'odeur et de la saveur. Il se manifeste lors des traitements technologiques ou de l'entreposage, des divers produits alimentaires. Il est accéléré par la chaleur, et apparaît donc tout particulièrement lors des opérations de chauffage, de pasteurisation, de déshydratation.

Lors de la préparation ou de l'entreposage d'aliments liquides concentrés : lait, jus de fruits, sirops ; de la pasteurisation de jus de fruits, le brunissement non enzymatique provoque souvent l'assombrissement de la couleur, l'apparition d'odeurs ou de saveurs indésirables, des pertes de valeurs nutritionnelles (CHEFTEL et CHEFTEL, 1976).

Selon ces auteurs les substrats de ces réactions sont des composés carbonylés et en premier lieu des sucres réducteurs (composés polyhydroxy-carbonylés) notamment l'acide ascorbique. Les acides aminés et les protéines participent à ces réactions et les catalysent par l'intermédiaire des groupe-



ments amines libres (en l'occurrence le groupement  $\epsilon$ -aminé des résidus de lysine). Les produits finaux sont des polymères bruns et des produits de scission volatils et odorants (fig. 35).

Dans ce cas nous pouvons supposer que la perte d'acide ascorbique observée après chauffage, résulterait de la dégradation de ce dernier par la réaction de Maillard qui conduit à la formation de furfural et dérivés furanniques. Ceci est d'autant plus vrai que nous avons constaté une augmentation de la concentration en furfural et dérivés furanniques après le traitement thermique. Cette dégradation de l'acide ascorbique peut bien se produire en absence qu'en présence d'oxygène.

Dans les conditions utilisées pour la pulpe de mangue, la dégradation de l'acide ascorbique serait plutôt non-oxydative comme dans le mécanisme proposé par CHEFTEL (1976 (fig. 36).

### III - DEGRADATION DES CAROTENOIDES

#### *III-1 Effet du traitement sur les caroténoïdes, étude quantitative*

Dans un premier temps, nous avons procédé à une étude quantitative de l'effet du traitement thermique sur les pigments caroténoïdes.

Nous avons dosé les caroténoïdes totaux avant et après traitement, en utilisant la méthode spectrophotométrique donnée dans la partie expérimentale. Les résultats rassemblés dans le tableau 25 nous indiquent une baisse par rapport au jus non traité, d'environ 37 % pour les carotènes totaux après 1 et 3 heures de traitement thermique ; et d'environ 60 % pour les xanthophylles totales.

Il faut noter que les xanthophylles totales ne représentent que 34 % des caroténoïdes totaux, contrairement aux carotènes totaux (66 %).

Nous constatons donc que la chaleur conduit à une diminution des pigments caroténoïdes, BRADDOCK et KERTERSON (1974) avaient remarqué un tel effet sur les caroténoïdes de l'écorce d'orange et de Tangerine lors du séchage : à 100°C les pertes sont de 40-70% pour la Tangerine et de 60-70 % pour l'orange. La valeur de l'humidité résiduelle du produit fini influence aussi la dégradation de ces mêmes pigments : plus la déshydratation est poussée, moins on conserve de caroténoïdes.

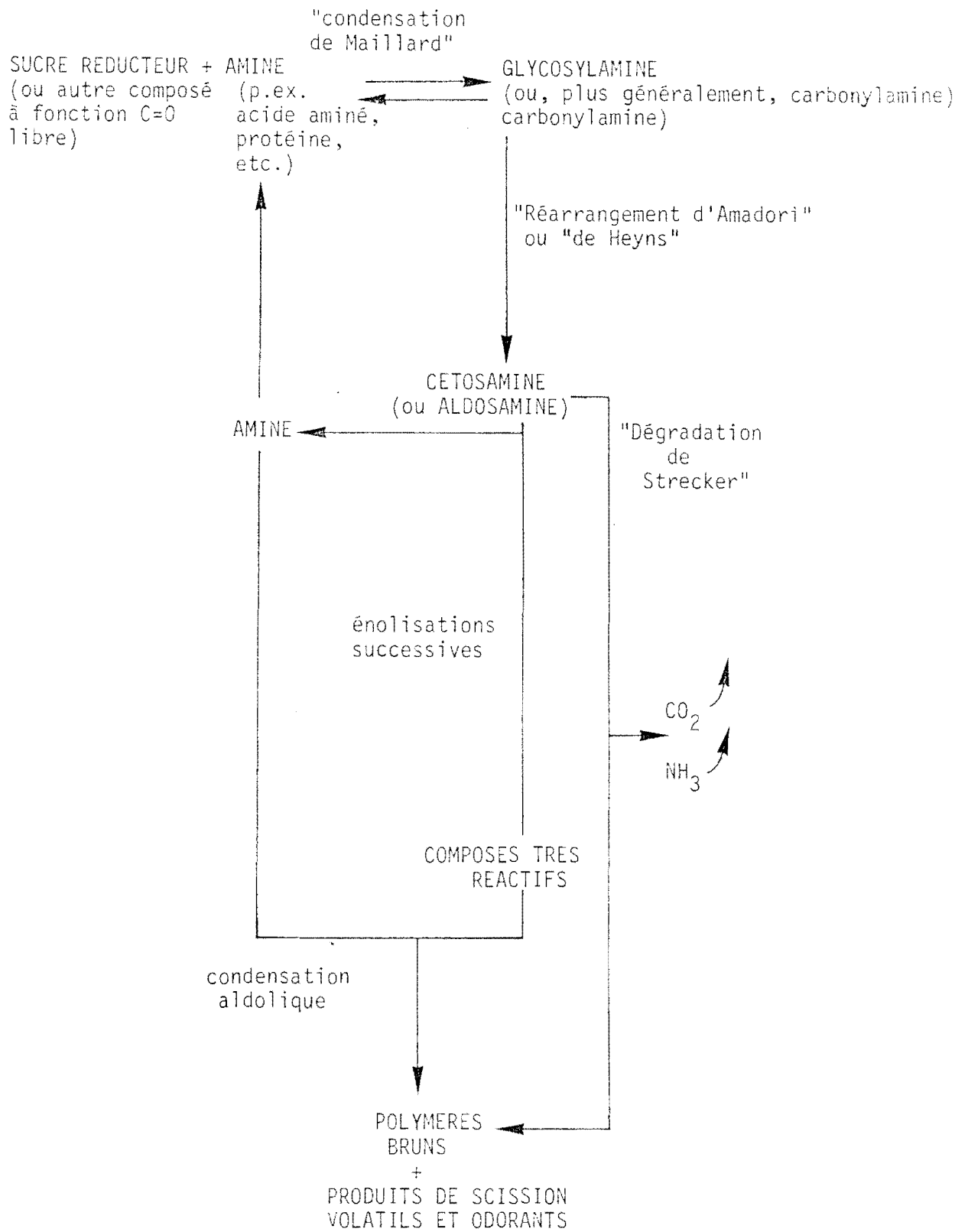
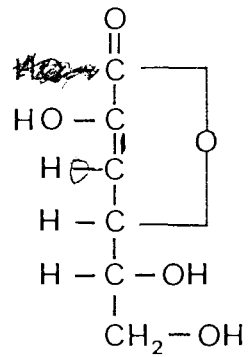
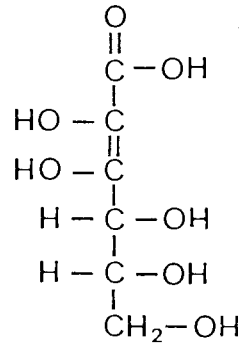
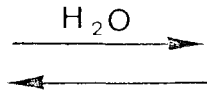


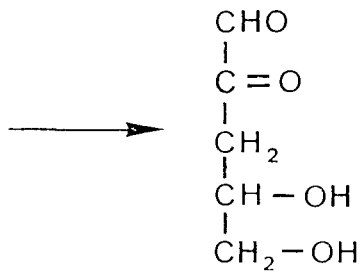
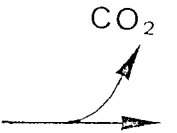
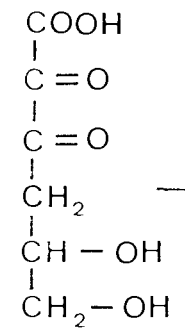
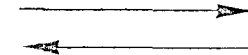
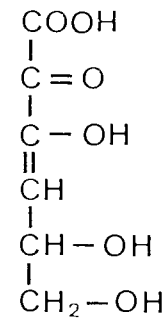
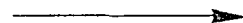
Fig. 35 - Voies du brunissement non enzymatique (CHEFTEL, 1976).



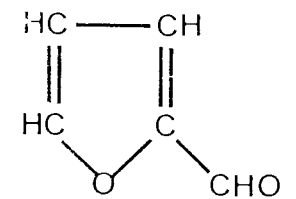
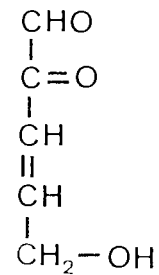
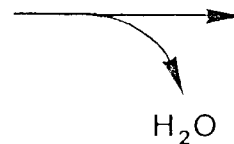
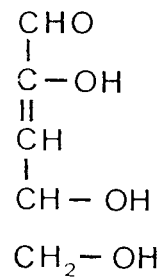
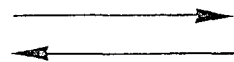
Acide ascorbique



Acide 2-cétogulonique  
(forme énolique)



3-désoxy-L-pentosone



Furfural

Fig 36 Dégradation Anaérobie de l'acide ascorbique.  
(CHEFTEL, 1976)

Tableau 25 : Effet du traitement thermique sur la teneur des caroténoïdes totaux.

Traitement	Carotènes totaux µg/100 g	Xanthophylles totales µg/100 g
0	399	205,4
1 H	251	81,4
3 H	247	85,3

Par ailleurs, MOUTONNET (1976) constate, au cours du séchage des pruneaux, une perte importante des caroténoïdes : environ 60 % des carotènes et des xanthophylles sont dégradés pendant les premières heures. Par la suite seule la fraction xanthophylle subit des variations appréciables.

Il nous est apparu que cette étude préliminaire portant sur les fractions carotènes et xanthophylles était insuffisante et qu'une étude plus détaillée portant sur les différents pigments présents dans la mangue s'avérerait nécessaire.

Dans un premier temps nous avons été conduit à préciser la nature des différents caroténoïdes présents dans le jus de mangue.

### III-2 Etude des caroténoïdes du jus de mangue

Le tableau 26 nous présente la répartition des caroténoïdes dans le jus frais d'après JUNGALWALA et CAMA (1963).

D'après ce tableau nous constatons que le  $\beta$ -carotène représente plus de 50 % des carotènes totaux.

Ceci a été confirmé d'une part, par l'analyse de la fraction carotène par HPLC (chromatogramme fig. 37). Le plus grand pic est le pic du  $\beta$ -carotène, identifié par la détermination de son temps de rétention par rapport à celui d'un échantillon de référence.

Tableau 26 : Répartition des caroténoïdes dans le jus de mangue  
(JUNGALWALA et CAMA, 1963).

Nature des composés	Pourcentage
<u>Carotènes</u>	
phytoène	3,7
phytofluène	6,89
$\beta$ -carotène	59,5
<u>Xanthophylles</u>	
violaxanthine	1,25
cis-violaxanthine	9,02
luteoxanthine	11,25
Auroxanthine	2,71

D'autre part, les propriétés spectrales de cette fraction sont similaires à celles obtenues pour le  $\beta$ -carotène témoin. Le spectre d'absorption dans l'éther de pétrole (fig. 38) présente des maximum à 478, 451 et 427 nm, quant aux xanthophylles, nous notons selon JUNGALWALA et CAMA (1963) que la lutéoxanthine (diépoxyde 5,6-5',8') et la violaxanthine (diépoxyde 5,6-5',5') seraient les deux constituants majeurs de cette fraction.

L'analyse en HPLC (fig. 39a) nous révèle deux pics principaux, représentant respectivement 60 et 30 % des xanthophylles. Dans ce cas il ne nous a pas été possible d'identifier ces composés par la mesure des temps de rétention, faute d'échantillons authentiques.

Ainsi nous avons envisagé l'utilisation d'autres méthodes d'analyse : test de coloration et déplacement des maximum d'absorption sous l'action de l'acide chlorhydrique d'une part, et analyse des spectres RMN d'autre part.

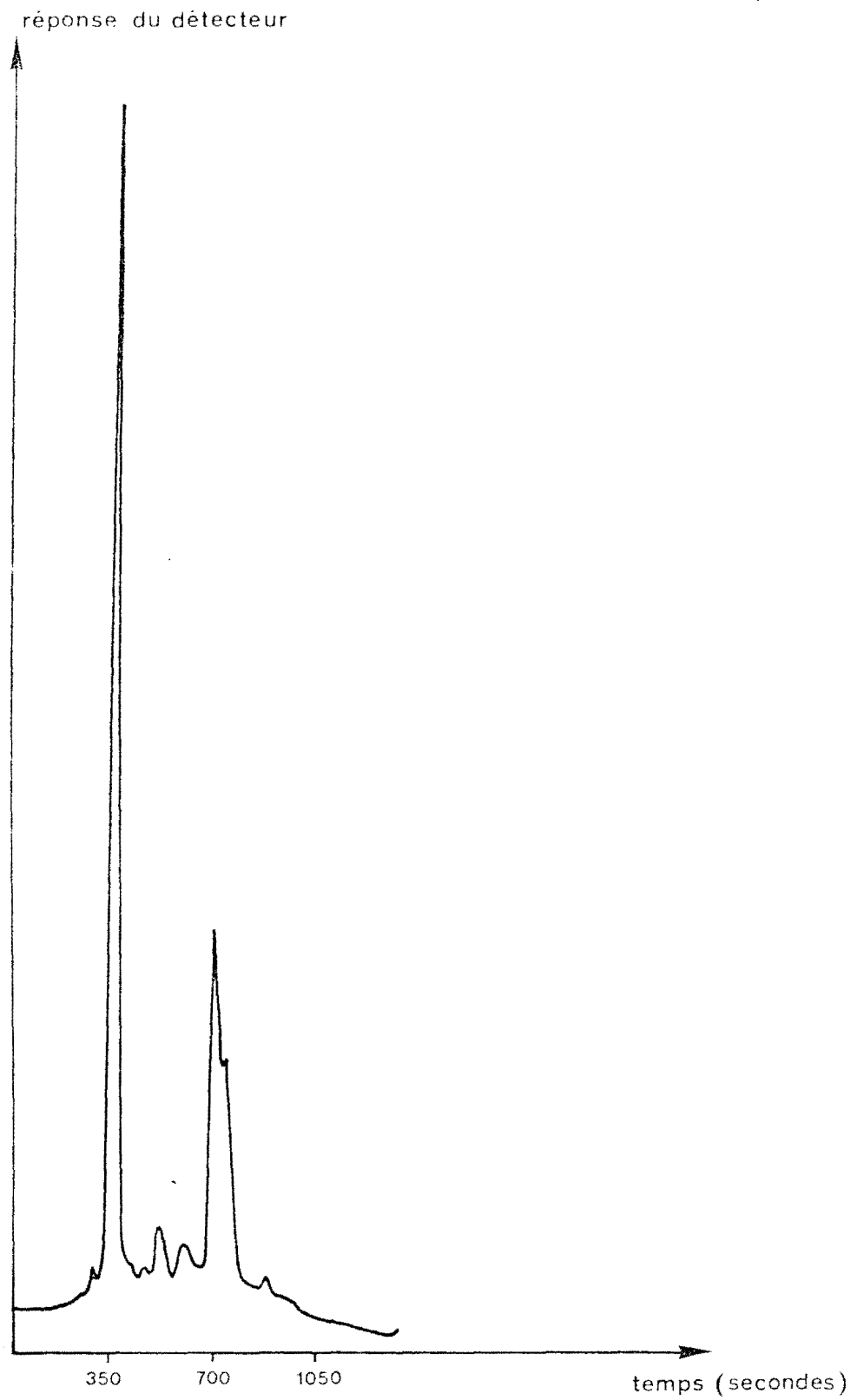


Fig 37 Chromatogramme de la fraction carotenes de la pulpe de mangue en HPLC.

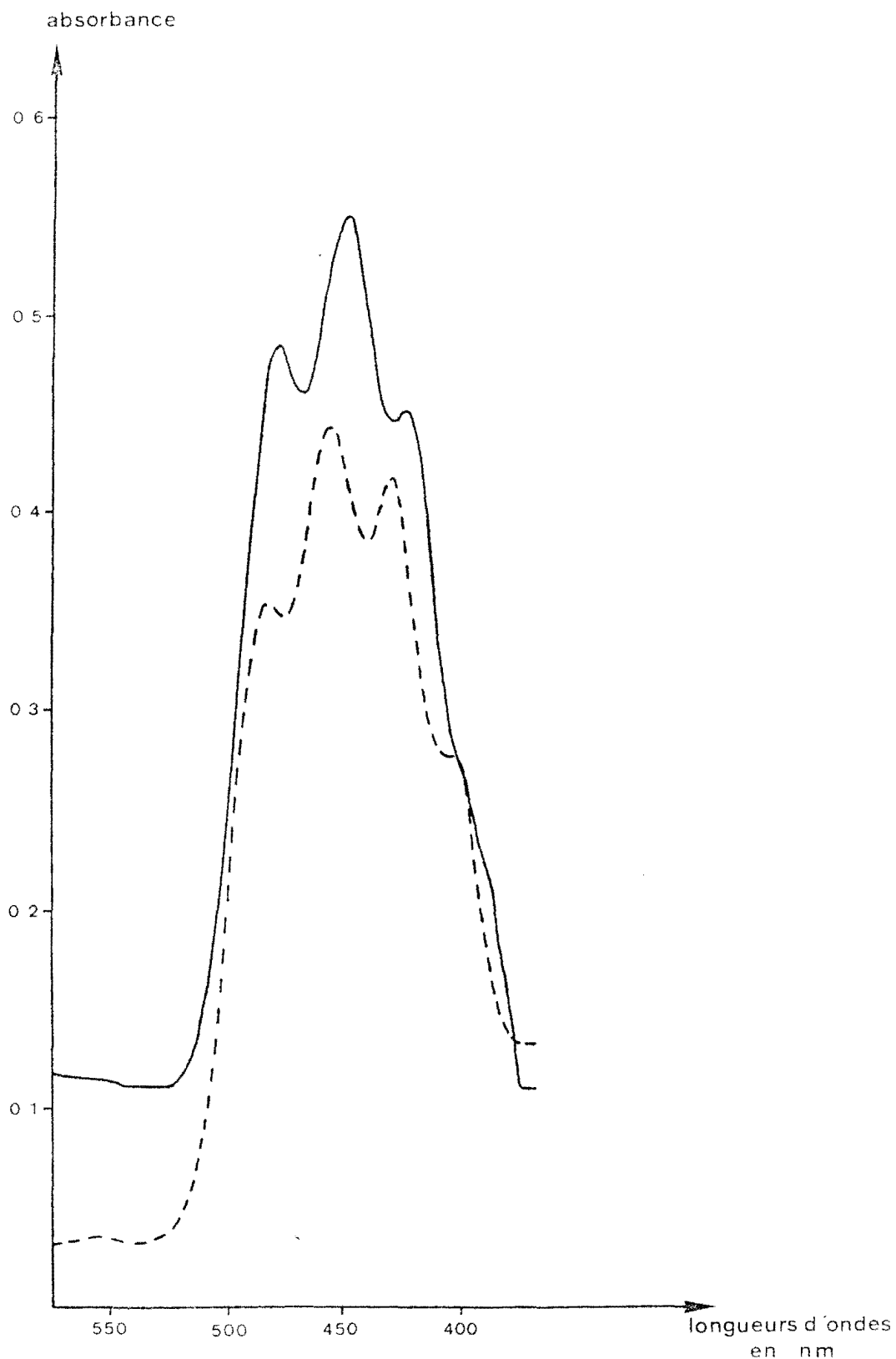


Fig 30 Spectre d'absorption de la fraction carotenes de la pulpe de mangue: — non traitée, ----traitée.

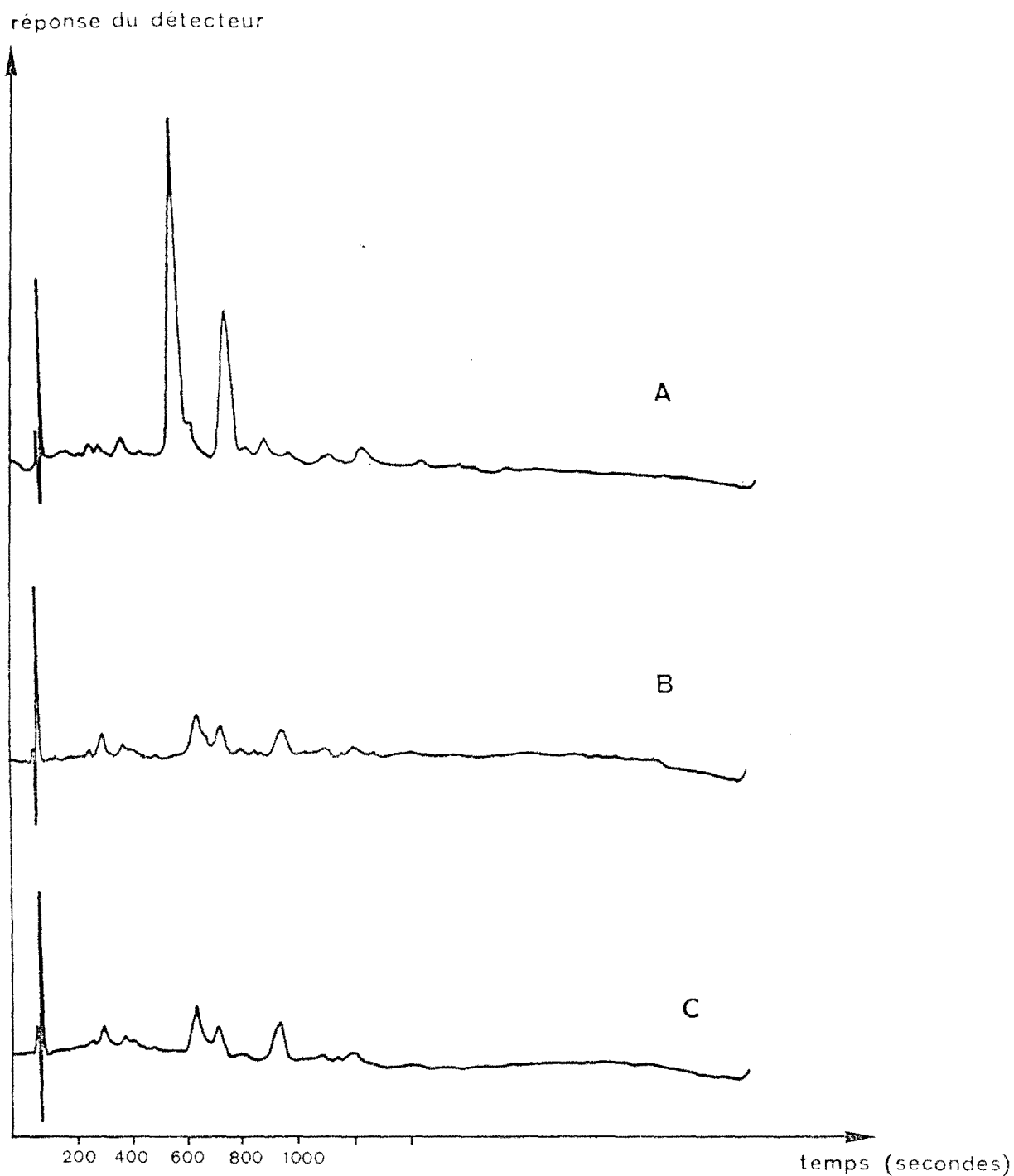


Fig 39 Chromatogramme de la fraction xanthophylles de la pulpe de mangue en HPLC: A pulpe nontraitée,  
B pulpe traitée pendant 1heure à 100°C,  
C pulpe traitée pendant 3 heures à 100°C.



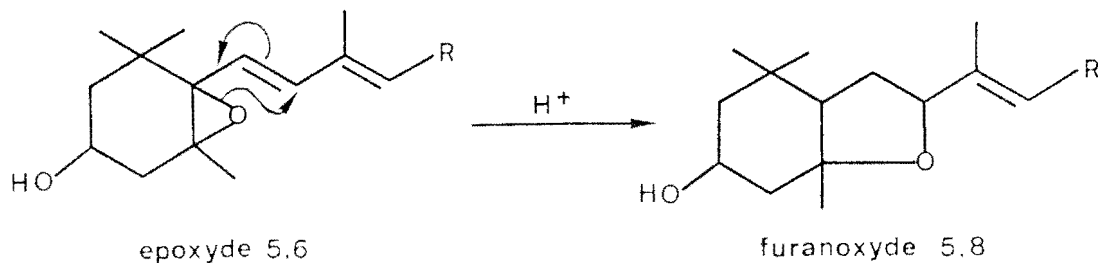
- Test de coloration

Les caroténoïdes époxydés, en présence d'acide chlorhydrique concentré donnent une coloration bleue (SANDERSON et GONZALEZ, 1971).

Après addition d'acide dans notre fraction xanthophylles, nous avons obtenu la coloration bleue. Ce qui laisse supposer la présence de composés époxydés.

- Réactions des groupes époxydés

Les xanthophylles époxydés 5,6 sont converties en leurs isomères furanoxydes 5,8 en présence d'acide chlorhydrique dilué. Ceci se traduit en un déplacement hypsochrome des maximum d'absorption du spectre visible dû à la diminution d'une unité des doubles liaisons conjuguées (DAVIES, 1965). Les furanoxydes 5,8 ne sont pas affectés par les traitements à l'acide dilué dans des conditions contrôlées (LIAAEN-JENSEN, 1971).



Compte tenu de ces données, nous avons ajouté de l'acide chlorhydrique dilué à la fraction xanthophylles et nous avons constaté un déplacement des maximum d'absorption vers les faibles longueurs d'ondes (fig. 40, tableau 27).

Tableau 27 : Action d'HCl dilué sur les maximum d'absorption des xanthophylles.

Longueurs d'onde en nm	
sans HCl dilué $\lambda_1$	= 467 - 443 - 423 - 404
+ HCl dilué $\lambda_2$	= 446 - 425 - 402 - 381
$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$	= 21 - 18 - 21 - 23

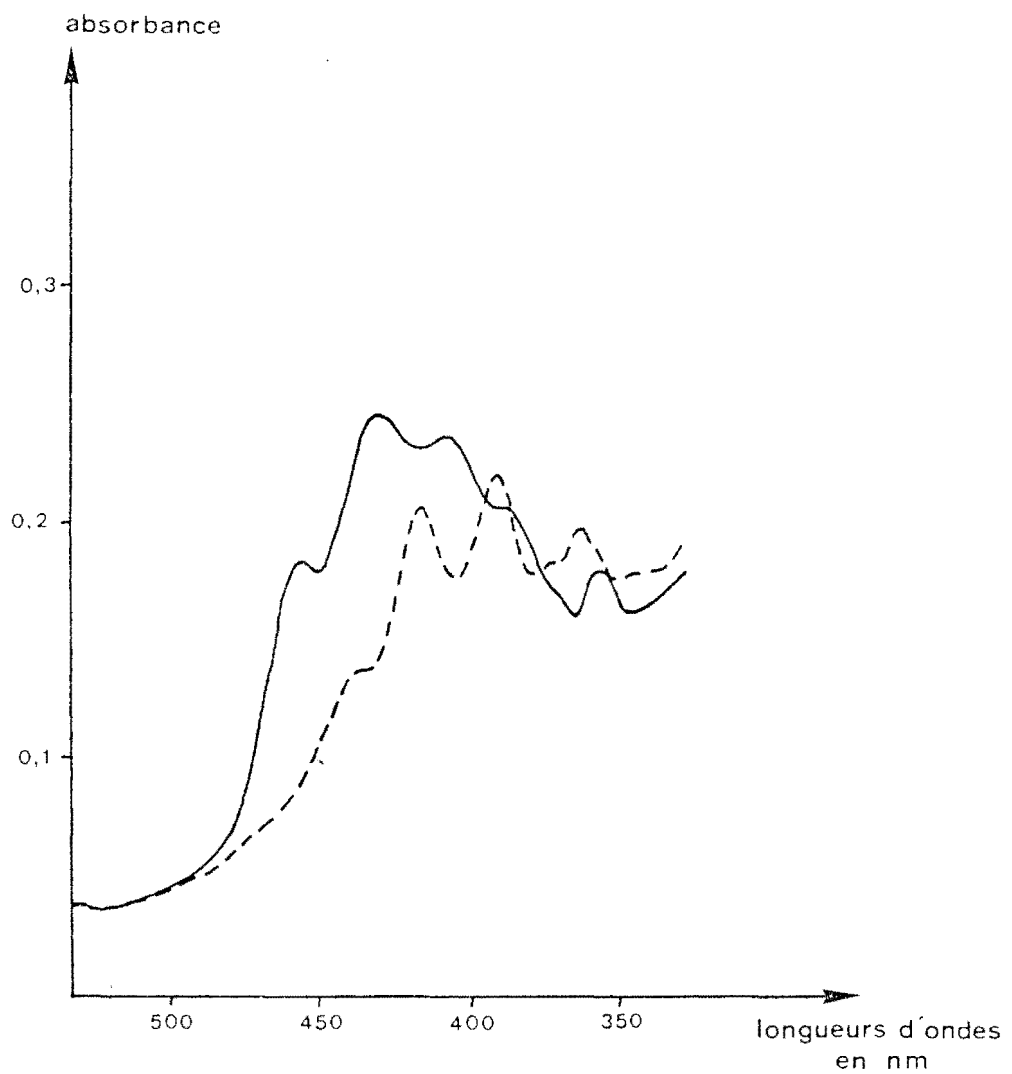


Fig 40 Spectre d'absorption de la fraction xanthophylles de la  
 oulpe de marque: — sans addition de HCl dilue, --- avec ad-  
 dition de HCl dilue.

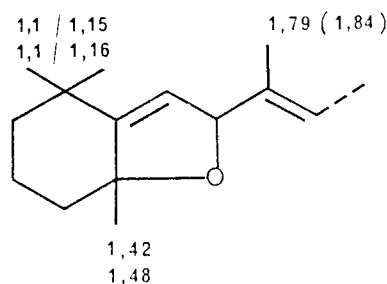
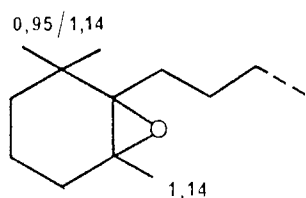
Par ailleurs, DAVIES (1965) précise que si le caroténoïde possède un époxyde 5,6 le  $\lambda$  est compris entre 18 et 25 nm ; et si  $\lambda$  est égal à 40 nm, ceci indique la présence de deux époxydes 5,6 dans la molécule de caroténoïde.

D'après nos résultats nous pouvons supposer que les composés majeurs de notre fraction xanthophylles possèdent au maximum un époxyde 5,6. Ce qui semble exclure parmi ces composés la violaxanthine qui est une molécule époxydée 5,6 et 5',6'.

- R.M.N.

Afin de tenter de préciser la nature des xanthophylles présentes en quantité importante dans notre extrait, nous avons procédé à l'analyse des spectres RMN.

Les données de la littérature nous donnent les déplacements suivants ( $\delta$ ppm par rapport au TMS) pour les différents groupements méthyles des époxydes 5,6 et 5,8 (VETTER et al, 1971).



D'après les spectres (fig. 41,42), nous constatons en dehors de la présence de pics à 0,95 ; 1,08 ; 1,112 et 1,124 ppm attribuables aux groupements gem di-méthyl de deux pics à 1,147 et 1,368 ppm d'intensité voisine que nous avons attribués respectivement aux groupements méthyls en  $\alpha$  des fonctions époxydes 5,6 et 5,8. Ce résultat confirme la présence d'époxyde 5,6 et indique celle de fonctions époxydes en 5,8.

Compte tenu de tous ces résultats, il est vraisemblable que la lutéoxanthine soit le composé le plus important dans la fraction xanthophylles comme l'avait indiqué JUNGALWALA et CAMA (1963). Par contre, il ne semble pas que le second composé par ordre d'importance soit la violaxanthine.

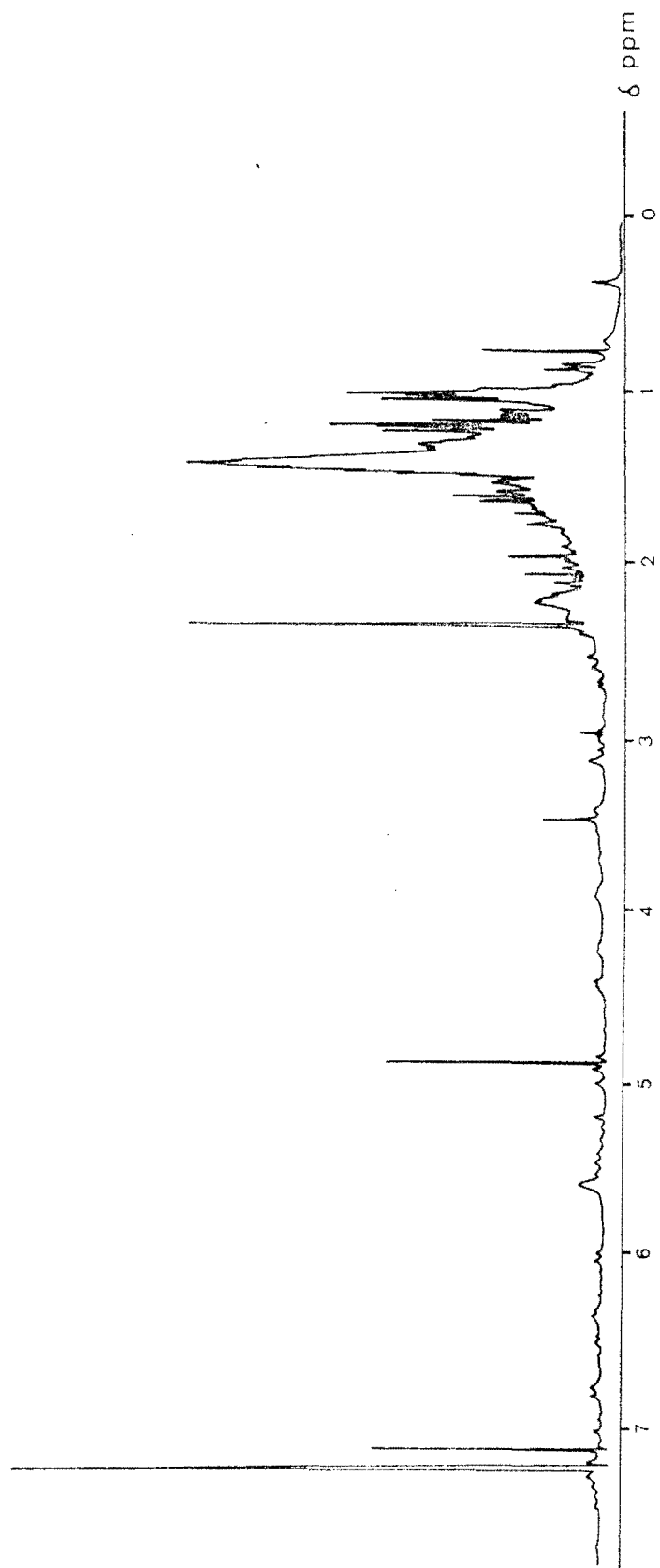


Fig 41 Spectre RMN de la fraction xanthophylles de la pulpe de mangue (pulpe non traitée)

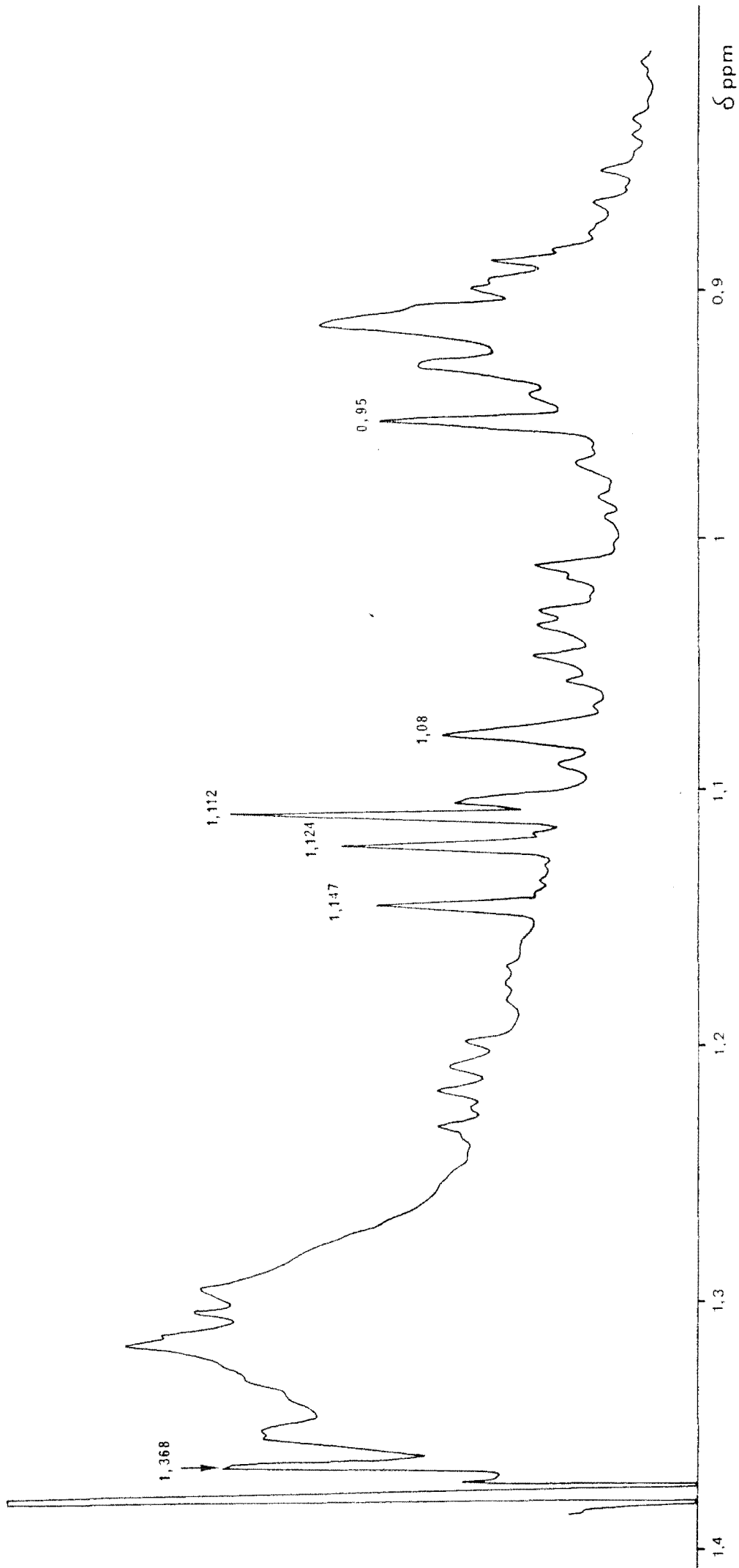
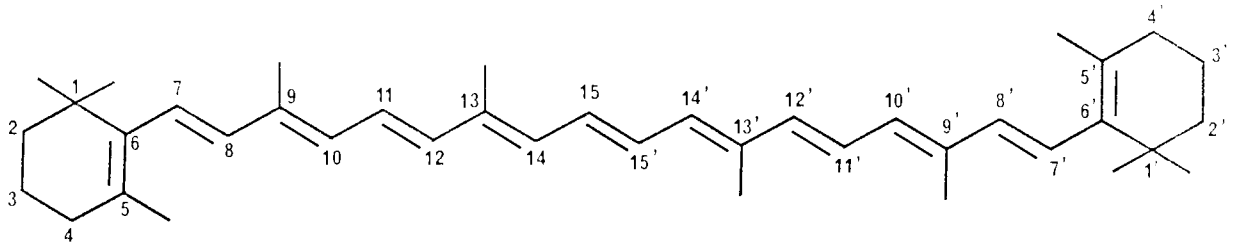
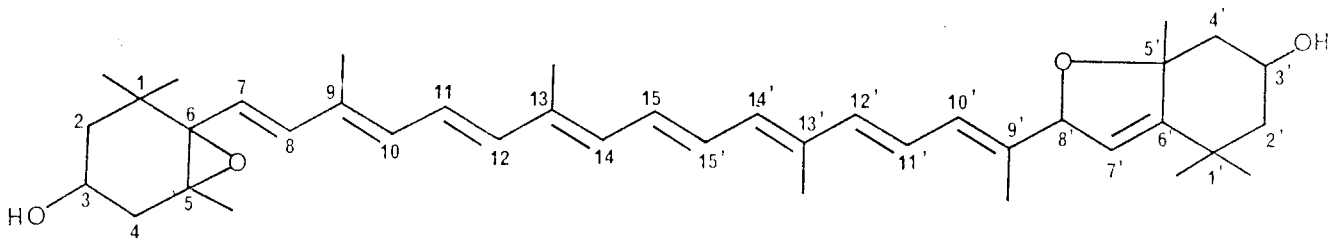


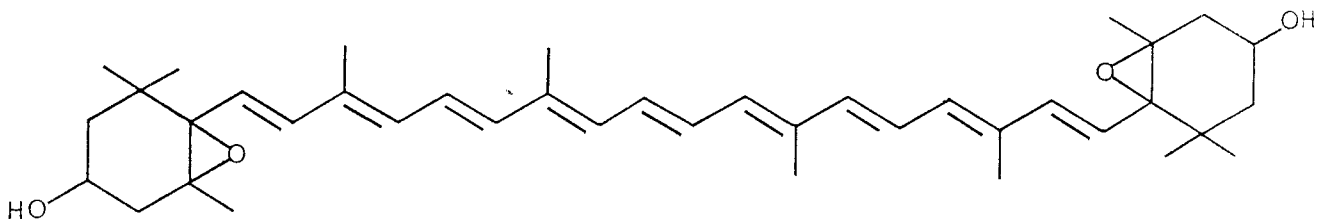
Fig 42 Spectre RMN de la fraction xanthophyllies de la pulpe de mangue (pulpe non traitée)



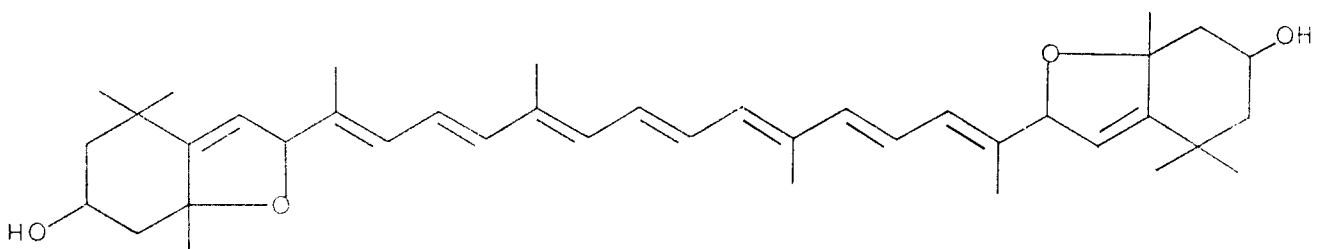
$\beta$  - carotène ( C<sub>40</sub> H<sub>56</sub> )



Lutéoxanthine ( C<sub>40</sub> H<sub>56</sub> O<sub>4</sub> )



Violaxanthine ( C<sub>40</sub> H<sub>56</sub> O<sub>4</sub> )



Auroxanthine ( C<sub>40</sub> H<sub>56</sub> O<sub>4</sub> )

III-3 Effet des traitements thermiques sur les caroténoïdes

Après chauffage de la pulpe dans les conditions définies précédemment (1 heure et 3 heures à 100°C), nous avons procédé à des analyses sur les pigments caroténoïdes afin d'observer les effets du traitement sur ces composés.

III-3-1 Les carotènes

L'étude des spectres visibles de la fraction carotènes traitée et non traitée (fig. 38) ne révèle aucune modification des absorbances. Nous constatons les mêmes maximum d'absorption dans les deux cas (tableau 28).

Tableau 28 : Maximum d'absorption de la fraction carotènes.

Longueur d'onde en nm	
$\beta$ -carotène (témoin):	480 - 452 - 424
sans traitement	: 478 - 452 - 427
1 heure traitement	: 478 - 452 - 427
3 heures traitement	: 476 - 452 - 424

Par contre nous notons une baisse de l'intensité donc de la concentration. Nous pouvons conclure que le traitement thermique a un effet quantitatif et non qualitatif sur la fraction carotènes. Par ailleurs, les résultats que nous avons obtenus pour les xanthophylles semblent exclure la formation des époxydes en 5,6 et 5'6' à partir du  $\beta$ -carotène comme le signalent EL-TINEY et CHICHESTER (1970).

III-3-2 Les xanthophylles

- H.P.L.C.

Sur le chromatogramme (fig. 39b,c) obtenu à partir de la fraction xanthophylles, nous constatons la disparition du pic principal que nous avons attribué à la lutéoxanthine et une forte diminution du second pic.

Nous observons aussi l'apparition d'un troisième composé que nous n'avons pas pu identifier.

Dans ces conditions nous avons entrepris l'analyse des spectres d'absorption et l'action de l'acide chlorhydrique.

#### - Spectre d'absorption

Compte tenu de la faible concentration en xanthophylles après traitement thermique, et de l'identité des chromatogrammes obtenus en HPLC, nous avons jugé bon de regrouper les deux fractions.

Après chauffage nous remarquons un déplacement des maximum d'absorption dans le visible vers les faibles longueurs d'onde (tableau 29, fig. 43).

Un tel déplacement peut avoir deux causes : soit une isomérisation cis-trans des doubles liaisons, soit une isomérisation des époxydes 5,6 en époxydes 5,8.

En effet, HOSS et WEEDON (1976) signalent que lors du chauffage en milieu acide, une ou plusieurs doubles liaisons des caroténoïdes all trans sont isomérisées de façon à conduire à la formation de composés cis-trans ; il en résulte une planéité du système polyénique qui se traduit par un déplacement hypsochrome. RANGANNA et SIDDAPPA (1961) expliquent ainsi les différences observées au niveau des spectres d'absorption des caroténoïdes extraits de la mangue fraîche et de la mangue en conserve.

Nous pensons que le déplacement hypsochrome observé traduit plutôt une isomérisation des époxydes 5,6 en 5,8 comme dans le cas des xanthophylles extraites du jus non traité mais additionnées d'acide chlorhydrique dilué . Ceci est étayé par le fait que les maximum d'absorption des xanthophylles extraites du jus traité sont comparables à ceux des xanthophylles extraites du jus non traité plus HCl dilué (tableau 29, fig. 43).

Par contre après addition d'HCl dilué dans la fraction traitée, nous constatons aucun changement (tableau 29) dans les maximum d'absorption.

Ce qui nous permet de déduire que l'acide dilué n'a aucun effet sur les xanthophylles chauffés. Ce qui conduit à conclure que nous n'avons après traitement, que des époxydes 5,8.



Tableau 29 : Maximum d'absorption des xanthophylles extraites des jus traités et non traités.

Longueurs d'onde en nm	
sans traitement	467 - 443 - 423 - 404
après traitement	450 - 426 - 402 - 383
sans traitement + HCl dilué	446 - 425 - 402 - 381
après traitement + HCl dilué	449 - 426 - 402 - 383
auroxanthine	- 427 - 402 - 381

Enfin, nous pouvons supposer que le traitement thermique en milieu acide (pH 3,5) a le même effet que l'acide chlorhydrique dilué sur les xanthophylles : c'est-à-dire permettre le réarrangement des époxydes 5,6 en 5,8.

De tels réarrangements ont été mis en évidence dans le jus d'orange en boîte (CURL et BAILEY, 1956), l'ananas en conserve (SINGLETON et al, 1961) et dans la papaye traitée (CHAN et al, 1975).

Les maximum d'absorption enregistrés pour les xanthophylles chauffées sont comparables à ceux de l'auroxanthine (diépoxyde 5,8 - 5'8') dans l'éthanol (DAVIES, 1965) (tableau 29).

L'addition d'acide chlorhydrique concentré donne la coloration bleue comme dans le cas des xanthophylles non chauffées. Ce qui confirme la présence des époxydes.

Afin de tenter de mieux préciser le phénomène, nous avons étudié les effets du chauffage par RMN.

- R.M.N.

L'analyse spectrale (fig. 44,45) nous a révélé la présence d'un groupement méthyle à 1,368 ppm, caractéristique du méthyle en  $\alpha$  de l'époxyde 5,8. Nous retrouvons ce pic après traitement thermique.

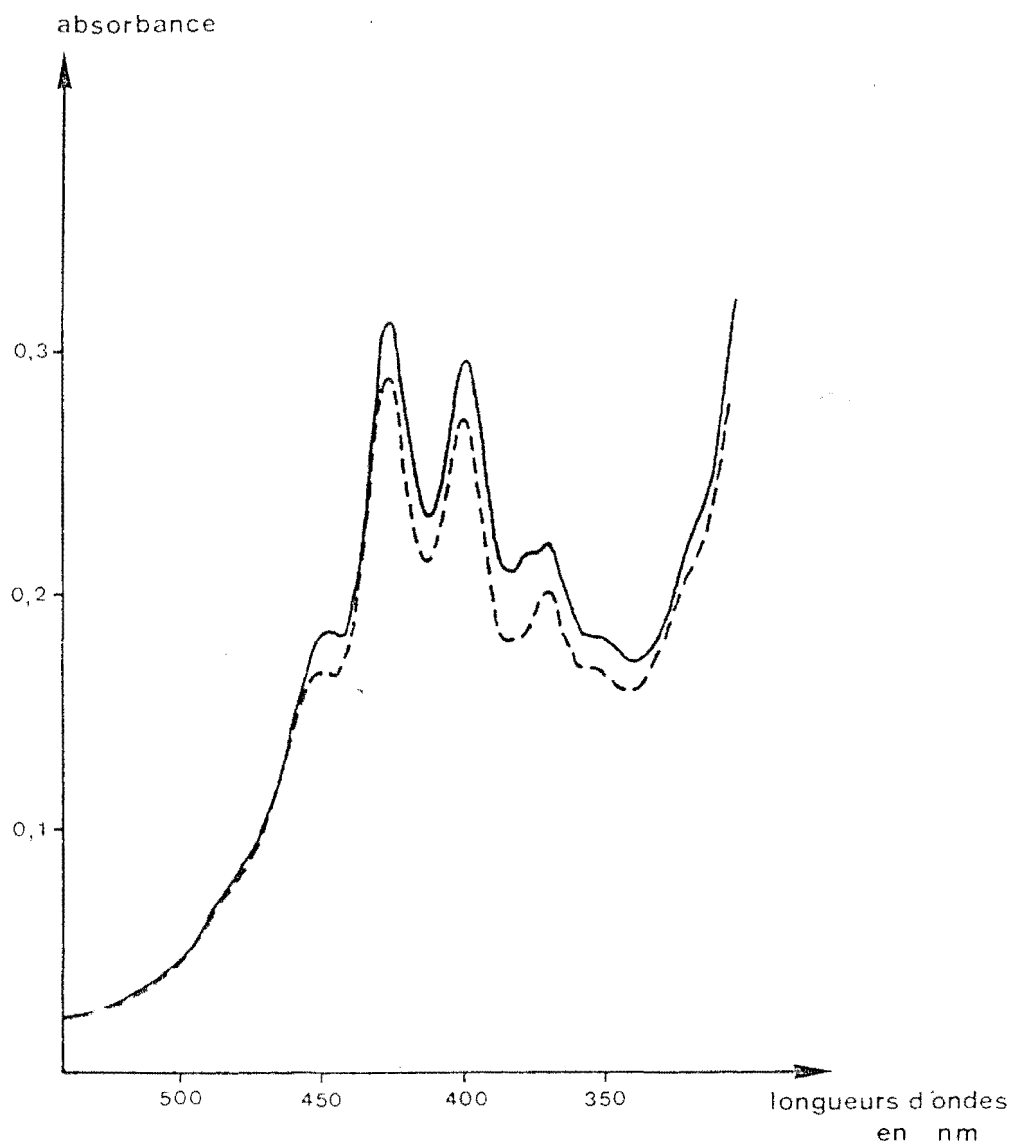


Fig 43 Spectre d'absorption de la fraction xanthophylles de la pulpe de mangue: — traité sans addition de HCl dilué  
 ---- traitée avec addition de HCl dilué.

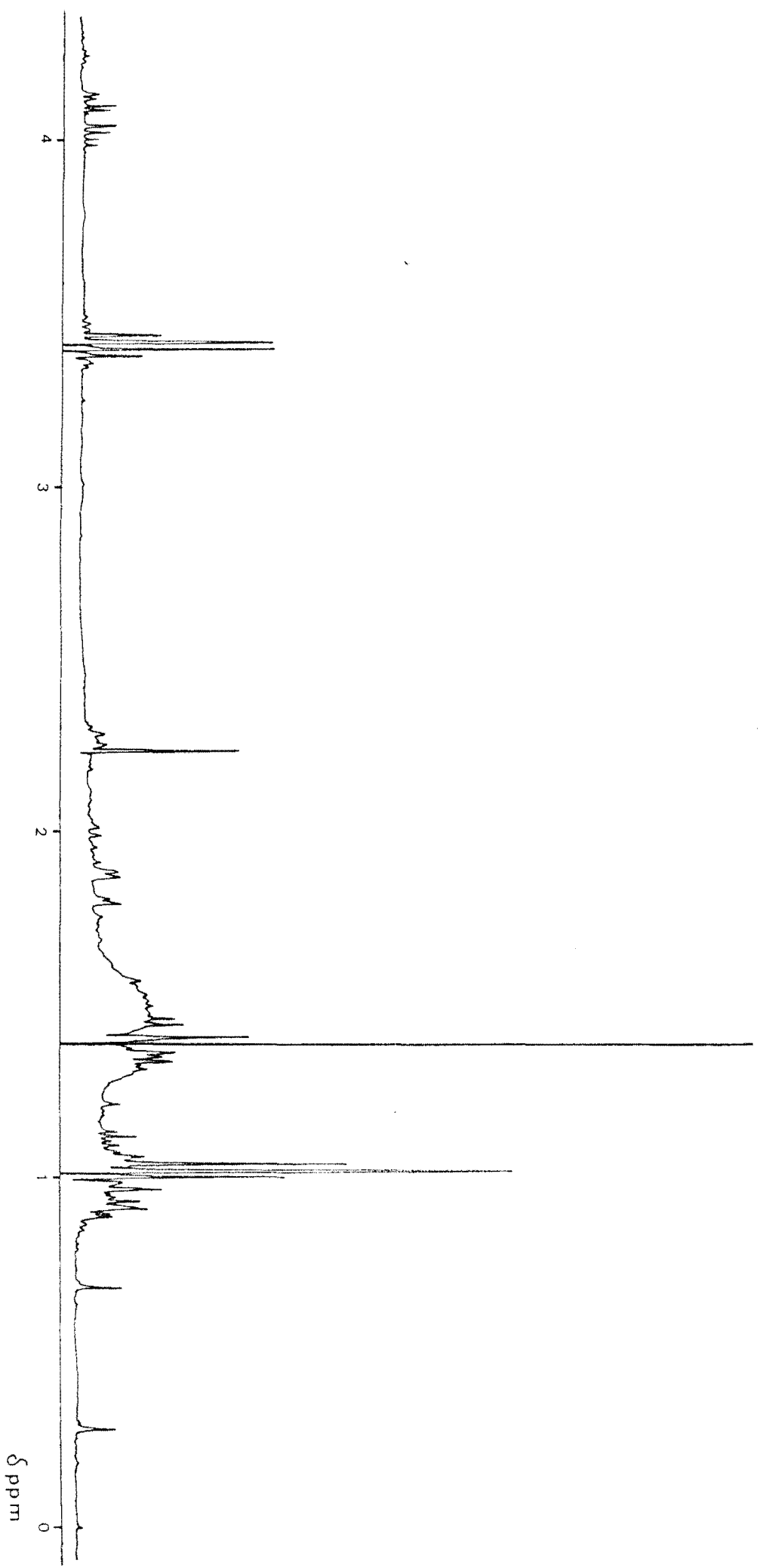
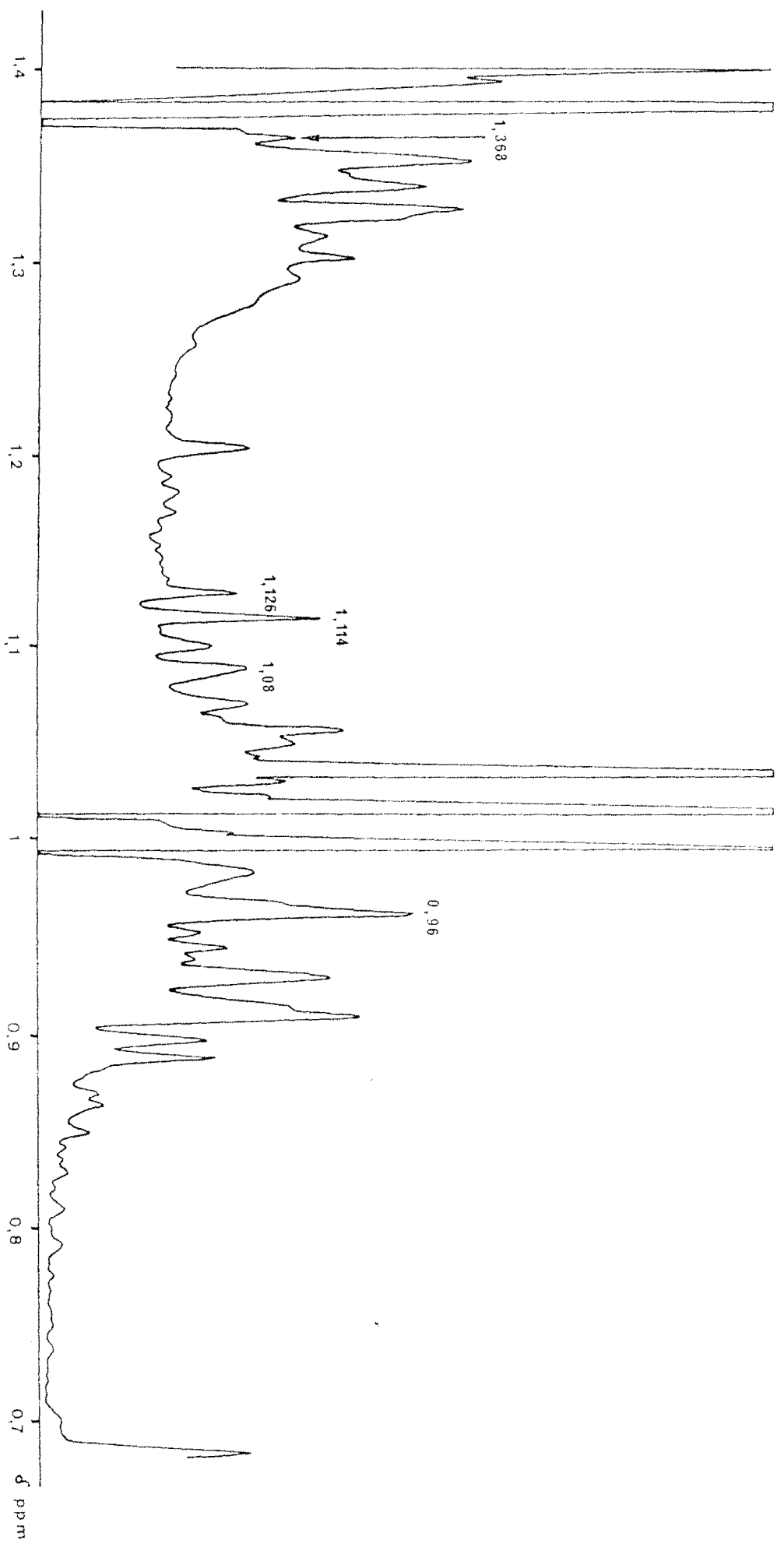


Fig 44 Spectre RMN de la fraction xanthophylles de la pulpe de mangue (pulpe traitée)

Fig 45 Spectre RMN de la fraction xanthophylles de la pulpe de mangue (pulpe traitée)



Par contre, nous constatons la disparition du méthyle en  $\alpha$  de l'époxyde 5,6 qui se situe à 1,147 ppm (VETTER et al, 1971).

Ces résultats confirment ceux obtenus à partir des données spectrales concernant le réarrangement des époxydes 5,6 en époxydes 5,8.

Par ailleurs, l'analyse en HPLC indique qu'une fraction importante des xanthophylles est dégradée ; il reste à établir si ces réactions de dégradation sont ou non susceptibles de conduire à la formation de composés volatils.

x            x  
.  
x

La dégradation du  $\beta$ -carotène au cours du chauffage du jus de mangue conduit, comme cela est le cas pour d'autres produits alimentaires, à la formation de composés volatils dont les principaux sont : la  $\beta$ -ionone, la dihydroactinidiolide et la damascenone. Bien entendu, des composés non volatils qui n'ont pas été étudiés dans le cadre du présent travail sont susceptibles de se former (ONYEWU et al, 1982).

Par contre, les phénomènes essentiels que nous avons pu mettre en évidence au niveau de la lutéoxanthine, principale xanthophylle présente dans le jus de mangue étudié, paraissent être des réactions de réarrangement portant sur la fonction époxyde 5,6 ainsi que des réactions de dégradation.

En absence de données sur les réactions, il ne nous a pas été possible de savoir si elles conduisent à des composés volatils, à des composés non volatils, ou au mélange des deux. Une étude de la dégradation de la lutéoxanthine en solution modèle permettrait d'apporter des éléments de réponse.

- C O N C L U S I O N -

D'une manière générale, le succès d'un produit alimentaire est étroitement lié à son arôme.

Trois voies de recherches doivent être explorées en vue de permettre la mise sur le marché de produits issus des fruits tropicaux, ne présentant aucun défaut sur le plan organoleptique :

- étude des constituants volatils du fruit frais et de leur évolution au cours des traitements.

- étude des systèmes enzymatiques susceptibles d'intervenir dans le développement de saveurs désagréables.

- étude des processus technologiques qui tout en maintenant les caractéristiques organoleptiques du produit frais, permettent d'assurer sa bonne conservation.

Nous nous sommes proposé d'explorer la première voie en prenant comme modèle des mangues non greffées (mangos) cultivées au Sénégal.

Dans un premier chapitre nous avons mis en évidence les constituants volatils du jus de mangue n'ayant subi aucun traitement préalable. Différentes techniques ont été mises en oeuvre :

- adsorption des composés volatils sur polymère poreux, Chromosorb 105, Tenax GC et Porapak Q. Une étude en CPV-SM nous a permis d'identifier d'une part, des composés déjà signalés dans la littérature comme appartenant à l'arôme de mangue ( $\Delta_3$ -carène, diméthylstyrène ...). D'autre part, des composés nouveaux :  $\alpha$ -fenchène,  $\beta$ -pinène, éthylstyrène, o,m et p diéthylbenzène, naphthalène, hexanal, des sesquiterpènes :  $\alpha$ -copaène,  $\beta$ -farnésène, alloaromadendrène et eremophilène (composé, quantitativement le plus important).

Par ailleurs, l'odeur des substances piégées sur Tenax GC reflète le mieux l'arôme de mangue, ce qui nous permet de conclure que parmi les polymères poreux, le Tenax GC semble le plus approprié pour l'étude des constituants volatils de ce fruit.

- Le fractionnement de l'extrait total de l'arôme sur gel de silice, nous a permis de confirmer la présence de certains composés :  $\Delta_3$ -carène, limonène, di-méthylstyrène, caryophyllène, caprate d'éthyle, laurate d'éthyle, acétoïne,  $\alpha$ -terpinéol, phényl-2 éthanol, butyrolactone, et  $\gamma$ -octalactone.

Outre ces constituants, nous avons identifié des composés signalés pour la première fois dans l'arôme de mangue, il s'agit :

- d'hydrocarbures terpéniques :  $\alpha$ -bergamotène,  $\alpha$ -guaiène,  $\alpha$ -muurolène et  $\gamma$ -cadinène.

- d'esters éthyliques d'acides gras : DL $\beta$ -hydroxybutyrate, caprylate, myristate et palmitate.

- d'autres composés tels que le diméthyl éthyl benzène, l'oxyde de  $\alpha$ -pinène, le géraniol, l'alcool benzylique, l'hexanol, le cis-hexène-3 ol, l'acide bulyrique, l'acide hexanoïque et la  $\gamma$ -palmitolactone.

Enfin, à partir de l'extrait total, nous avons confirmé d'une part, la présence des composés mis en évidence par les précédentes techniques, et d'autre part, de nouveaux composés, jamais cités comme pouvant participer à l'arôme de mangue ; il s'agit de camphène, du terpinolène et de l'isolongifolène.

Compte tenu de l'importance quantitative des hydrocarbures terpéniques, il conviendrait d'étudier par la suite l'influence de la variété sur la nature et la teneur en terpènes et en particulier de comparer différentes variétés de mangues greffées et mangos d'origines diverses d'une part ; et d'autre part, sur une même variété, l'influence du pelage.

Par ailleurs, il serait nécessaire de confirmer l'hypothèse selon laquelle les terpènes interviendraient de façon précoce dans l'arôme de mangue.

Étant donné le rôle important que semblent jouer les composés liés au métabolisme lipidique, alcools en  $C_6$ , esters éthyliques d'acides gras, lactones et acides à chaînes courtes, dans l'arôme de mangue, il serait intéressant de suivre l'évolution des constituants volatils en fonction de l'évolution du métabolisme lipidique

- soit en étudiant des activités enzymatiques telles que celles des lipases, des lipoxygénases ...

- soit en étudiant les lipides membranaires.

L'effet des traitements sur la nature des constituants volatils est abordé au chapitre III.

Nous avons utilisé volontairement un traitement thermique brutal de façon à faciliter la mise en évidence des composés formés.

Dans ces conditions nous avons constaté, d'après les résultats obtenus deux phénomènes :

- des modifications quantitatives au niveau des terpènes qui peuvent s'interpréter comme résultant des réactions de réarrangement et d'oxydation. Ces réactions se traduisent par l'augmentation de la concentration de certains constituants ( $\gamma$ -terpinène, alloocimène,  $\alpha$ -terpinéol) et la diminution simultanée d'autres (limonène,  $\Delta_3$ -carène, p-cymène ...)

- la formation de composés liés au traitement thermique, il s'agit :

- de composés résultant de la dégradation de l'acide ascorbique : furfural, acétyl-2 furanne, méthyl-5 furfural, alcool furfurylique.



- composés liés à la dégradation du  $\beta$ -carotène :  $\beta$ -ionone, damascenone et dihydroactinidiolide.

L'étude de la dégradation des pigments caroténoïdes intervenant en cours de chauffage nous a conduit à mettre en évidence des réactions de réarrangement et de dégradation de la lutéoxanthine, xanthophylle majeure de la pulpe de mangue. Dans le but de préciser si ce pigment peut jouer le rôle de précurseur de composés volatils, il serait intéressant d'étudier les composés formés au cours de la dégradation de la lutéoxanthine en système modèle.

Cette dernière partie de notre travail devrait également servir de base pour l'étude du comportement des composés volatils et des pigments caroténoïdes au cours de la conservation des pulpes et des différents produits en dérivant : concentrés, nectars, boissons aux fruits ...

- R E S U M E -

Les constituants volatils de mangues non greffées (mangos) cultivées au Sénégal ont été étudiés en CPV-SM en mettant en oeuvre différentes techniques d'extraction:

- entraînement par un gaz inerte et piégeage sur polymère poreux.
- entraînement par la vapeur d'eau produite au cours de l'évaporation de la pulpe sous pression réduite.

L'identification des composés a été facilitée par leur séparation selon leur polarité par chromatographie sur gel de Silice.

Dans ces conditions 36 constituants nouveaux ont été identifiés parmi lesquels nous trouvons :

- des composés terpéniques dont l'érémophilène qui est le constituant quantitativement le plus important des extraits étudiés. Par ailleurs, nous avons confirmé la présence de  $\Delta_3$  carène qui, contrairement à ce qui a été signalé n'est donc pas caractéristique des fruits originaires d'Amérique du Sud.

- des composés liés au métabolisme des acides gras : esters éthyliques, acides à chaîne courte, alcools à 6 atomes de carbone et lactones. Il apparaît que ces composés sont les plus importants du point de vue organoleptique.

Le chauffage de la pulpe de mangue provoque des réactions de réarrangement et d'oxydation des composés terpéniques ; entraînant une diminution des concentrations pour certains d'entre eux (limonène, p-cymène ...) et une augmentation pour d'autres ( $\gamma$ -terpinène, alloocimène,  $\alpha$ -terpinéol ...)

On note également la formation de composés volatils résultant de la dégradation de l'acide ascorbique dont la concentration décroît au cours du processus (composés furanniques) ; ainsi que de composés liés à la dégradation du  $\beta$ -carotène ( $\beta$ -ionone, damascenone, dihydroactinidolide).

Les xanthophylles dont le principal constituant est la lutéoxanthine subissent des réactions de réarrangement et de dégradation sans que l'on puisse conclure à la formation de composés volatils au cours de ce dernier processus.

- S U M M A R Y -

Volatile components of mangoes cultivated in Senegal were studied by GLC-MS using several extraction techniques :

- gas entrainment and trapping on porous polymers.
- stripping under reduced pressure.

Identification of volatile components was facilitated by preliminary separation by functional group class, accomplished by elution from silica gel with Freon or ether in Freon.

In these conditions 36 new compounds were identified among these we found :

- terpenic compounds, particularly eremophilene which is the main component of the extracts studied. We found also  $\Delta_3$ -carene pointed out as characteristic of fruits grown in south america area.

- compounds related to fatty acids metabolism : ethyl esters of fatty acids, short chain acids, alcohols with 6 carbons and lactones.

These compounds are organoleptically the more important.

Heating of the mango pulp leads rearrangement and oxidation reactions of terpenic compounds ; the relative amount of some of them (limonene, p-cymen) decreases while the relative amount of others ( $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -terpineol, alloocimene ...) increases.

The formation of volatile components resulting from the degradation of ascorbic acid (furanic compounds), the concentration of which decreases during the process, was noticed.

The production of  $\beta$ -ionone, damascenone and dehydroactinidiolide is related to the degradation of  $\beta$ -carotene.

The main xanthophylle : luteoxanthine undergoes rearrangement and degradation reactions during heating. However the formation of volatile components during degradation was observed.

- B I B L I O G R A P H I E -

ANDRADE-AISPURO J. (1981)  
Etude des composés émis au cours de la torréfaction du café en lit fluidisé  
avec recyclage des gaz.  
Thèse de Docteur-Ingénieur. U.S.T.L. MONTPELLIER.

ANGELINI P., PFLUG I. (1967)  
Volatiles in controlled atmosphere apple storage ; evaluation by gas chroma-  
tography and mass spectrometry.  
Food Technol., 21, 99-102.

AYERS J.E., FISHWICK M.J., LANG D.G., SWAIN T. (1964)  
Off-flavour of dehydrated carrot stored in oxygen.  
Nature, LONDON, 203, 81-82.

BANDYOPADHYAY C. and GHOLAP A.S. (1973)  
Relation ship of Aroma and Flavor characteristics of Mango (*Mangifera  
indica* L) to Fatty acid composition.  
J. Sci. Food Agric., 24, 1497-1503.

BAYONOVE C. (1973)  
Recherches sur l'arôme de la pêche. Evolution des constituants volatils au  
cours de la maturation.  
Ann. Technol. Agric., 22, 35-44.

- BERTUCCIOLI M. and MONTEODORO G. (1974)  
Concentration of the headspace volatiles above wine for direct chromatographic Analysis.  
J. Sci. Food Agric., 25, 675-687.
- BRADDOCK R.J., KERTERSON J.W. (1974)  
Stabilization of carotenoids in dried citrus flavedo.  
J. Food Sci., 39, 712-714
- BREKKE J.E. et CHAN H. and CAVALETTO C.G. (1972)  
Papaya puree : a tropical flavor ingredient.  
J. Food Product, 6, 36-37.
- BRULE G. (1973)  
Etude des produits volatils du jus et du concentré de pomme chauffés.  
Ann. Technol. Agric., 22, 45-58.
- BUCKHOLZ L.L., WITHYCOMBE D.A. and HENRYK DAUN (1980)  
Application and characteristics of polymer adsorption method used to analyze flavor volatiles from peanuts.  
J. Agric. Food Chem., 28, 760-765.
- CADILLAT R.M. (1976)  
Importations de fruits tropicaux dans la C.E.E.  
Fruits, 31, 407-409.
- CHAIROTE G. (1980)  
Contribution à l'étude des constituants volatils de l'abricot Rouge du Roussillon.  
Thèse de Docteur de 3ème cycle, U.S.T.L. MONTPELLIER.
- CHAN H.T.Jr., FLATH R.A., FORREY R.R., CAVALETTO C.G., NAKAYAMA T.O.M., BREKKE J.E. (1973).  
Development of off-odors and off-flavors in papaya puree.  
J. Agric. Food Chem., 21, 566-570.
- CHAN H.T., KUO M.T.H., CAVALETTO C.G., NAKAYAMA T.O.M. and BREKKE J.E. (1975)  
Papaya puree and concentrate : change in ascorbic acid, carotenoids and sensory quality during processing.  
J. Food Sci., 40, 701-703.
- CHEFTEL J.C. et CHEFTEL H. (1976)  
Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Vol.1  
p. 333-350.  
Technique et Documentation-Entreprise Moderne d'Edition.
- CHU-CHIN CHEN, MAY-CHIEN K., HWANG L.S., SWI-BEA WU J. and CHUNG-MAY WU (1982).  
Headspace components of passion Fruit juice.  
J. Agric. Food Chem., 30, 1211-1215.
- COBANOV B.A. (1974)  
Technique de la transformation des mangues.  
Rapport : Institut de Technologie Alimentaire, SENEGAL.

- COBB W.H. (1969)  
Quantitation of Flavorful food components using isotope dilution.  
J. Food Sci., 34, 466-468.
- COLE R.A. (1980)  
The use of porous polymer for the collection of plant volatiles.  
J. Sci. Food Agric., 31, 1242-1249.
- CORNU A. et MASSOT R. (1975)  
Compilation of mass spectral data Vol. I and II.  
Second edition, Heyden et Sons, ENGLAND.
- COULIBALY Y., SECK S., CROUZET J. (1979)  
Evolution des constituants volatils au cours du stockage du jus de tomate.  
Rôle de l'acide ascorbique et des pigments caroténoïdes.  
Ann. Technol. Agric., 28, 17-30.
- CROS E., GUYOT B., VINCENT J.C. (1979)  
Profil chromatographique de la fraction volatile du café. Différence entre cafés verts sain et puant. Influence de la torréfaction sur le grain et la boisson.  
Café, Cacao, Thé, vol XXIII, n°3 p. 193-202.
- CURL A.L. et BAILEY G.F. (1956)  
Orange caroténoïds. Comparaison of caroténoïds of Valencia orange peel and pulp.  
J. Agric. Fd. Chem., 4, 156-162.
- DARSLEY R.R., QUESNEL V.C. (1972)  
The production of aldehydes from amino acids in roasted cocoa.  
J. Sci. Food Agric., 23, 215-225.
- DAVIES B.H. (1965)  
Analysis of carotenoid pigments in chemistry and biochemistry of plant pigments.  
T.W. GOODWIN ed p. 489-532 Acad. Press, NEW-YORK.
- DEMOLE E., BERTHET D. (1971)  
Identification de la damascenone et de la  $\beta$ -damascone dans le tabac Burley.  
Helv. Chim. Acta, 54, 681-682.
- DIAZ N. (1976)  
Estudo preliminar sobre los componentes del sabor y aroma de cuatro variedades de mango.  
Ann. Congr. Am. Soc. Hortic. Sci., 24, 115-129.
- DIECKMANN R.H. and PALAMAND S.R. (1974)  
Autoxidation of some constituents of Hops. I the Monoterpen Hydrocarbon, Myrcene.  
J. Agric. Food Chem., 22, 498-503.
- DRAWERT F., SCHREIER P., BHIWA PURKAR S., HEINDZE I. (1982)  
Chemical-technological aspects for concentration of plant aromas in Flavour' 81,  
P. SCHREIER Ed. p. 649-663. W de G. , BERLIN, NEW-YORK.

- DÜRR P., SCHÖBINGER U., ZELLWEGER M. (1981)  
The aroma of apple pulp liquified by pectinase and cellulase.  
Lebensm. Wiss. u. Technol., 14, 268-272.
- EL-TINAY A.H. and CHICHESTER C.O. (1970)  
Oxidation of  $\beta$ -carotene. Site of Initial Attack.  
J. Org. Chem., 35, 2290-2293.
- ENZELL C.R. (1981)  
Influence of curing on the formation of Tobacco flavour in Flavour'81  
P. SCHREIER Ed. p 449-477. W de G BERLIN, NEW-YORK.
- ERICKSSON C.E. (1979)  
Review of Biosynthesis of Volatiles in Fruits and Vegetables since 1975.  
Progress in Flavour Research ed. Land and Nursten P. 159-174.  
Applied Science Publishers LTD. LONDON.
- FENAROLI G. (1970)  
Fenaroli's Handbook of Flavour ingredients.  
Ed. by Furia T.A. and Bellanca N. Ardsley NEW-YORK.
- FERRETTI A., FLANAGAN V.P., RUTH J.M. (1970)  
No enzymatic browning in a lactose-casein model system.  
J. Agric. Food Chem., 18, 13-18.
- FERRETTI A. et FLANAGAN V.P. (1973)  
Characterization of volatile constituents of an Na-formyl-L-lysine-D-lactose  
Browning system.  
J. Agric. Food Chem., 21, 35-37.
- FERRY (1974)  
Communication personnelle.
- FRAGERSON I.J. (1969)  
Thermal degradation of carbohydrates.  
J. Agric. Food Chem., 17, 747-750.
- FUJIMORI T., KASUGA R., MATSUSHITA H , KNEKO H., NOGUCHI M. (1976)  
Neutral aroma constituents in Burley Tobacco.  
Agric. Biol. Chem., 40, 303-315.
- GHOLAP A.S. and BANDYOPADHYAY C. (1975a)  
Contribution of lipid to aroma ripening mango (*Mangifera indica* L.).  
J. Am. Oil. Chem. Soc., 52, 514-516.
- GHOLAP A.S. and BANDYOPADHYAY C. (1975b)  
Comparative Assessment of Aromatic principles of ripe Alphonso and Langra  
mango.  
J. Food Sci. Techn., 12, 262-263.
- GHOLAP A.S. and BANDYOPADHYAY C. (1977)  
Characterisation of green Aroma of Raw Mango (*Manfigera indica* L.)  
J. Sci. Fd Agric., 28, 885-888.

- GHOLAP A.S. and DANDYOPADHYAY C. (1980)  
Fatty acid biogenesis in ripening Mango (*Mangifera indica* L: var. Alphonso)  
J. Agric. Food Chem., 28, 839-841.
- GILL T.A., et NOBLE A.C. (1974)  
A Rapid and reproducible Method for the collection and Analysis of Headspace Volatiles.  
J. Inst. Can. Sci. Technol. Alim. 7, 1, 72-75.
- GILPIN G.A. (1958)  
Mass spectra rearrangements of 2-phenyl alcohols.  
J. Chem. Phys., 28, 521-522.
- HUET R. (1973)  
L'arôme du jus de grenadille.  
Fruits, 28, 397-403.
- HUNTER G.L.K., BUCEK W.A. and RADFORD T. (1974)  
Volatile components of canned Alphonso mango.  
J. Food Sci., 39, 900-903.
- IDSTEIN H. et SCHREIER P. (1983)  
Changes of volatiles during maceration and liquefaction of Selected tropical fruits.  
Euro Food Chem. II ROME.
- IMAGAWA K., YAMANISHI, T., KOSHIDA M. (1973)  
Change in volatile flavor constituents during manufacturing the concentrated juice from "citrus unshiu".  
Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 48, 561-567.
- ISOE S., HYEON S.B., SAKAN T. (1969)  
Photo-oxygenation of carotenoids. I. The formation of dihydroactinidiolide and  $\beta$ -ionone from  $\beta$ -carotène.  
Tetrahedron Letters, 4, 279-281.
- JAKOB M., HIPPLER R. et LÜTHI H.R. (1973)  
The influence of pectolytic enzyme preparations on the aroma of apple juice.  
Lebens. Wiss. u. Technol., 6, 138-141.
- JENNINGS W.G., R. WOHLEB and M.J. LEWIS (1972)  
Gas chromatographic analysis of headspace volatiles of alcoholic beverages.  
J. Food Sci., 37, 69-71.
- JENNINGS W. and SHIBAMOTO T. (1980)  
Qualitative analysis of flavor and fragrance volatile by glass capillary gas chromatography.  
Academic Press., NEW-YORK.
- JUNGALWALA F.B. et CAMA H.R. (1963)  
Carotenoids in Mango (*Mangifera indica*) fruit.  
Indian J. Chem., 1, 36-40.



- KANASAWUD P. (1982)  
Formation des composés volatils à partir de pigments caroténoïdes étude en systèmes modèles.  
D.E.A, U.S.T.L. - MONTPELLIER.
- KANEKO K., IMAI T., KATAYAMA O. (1980)  
Utilization of Tenax G Column Trapping Technique for gas chromatographic Analysis of Headspace volatiles from Satsuma Mandarin juice (citrus unshiu Marc)  
Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 27, 407-410.
- KARLSSON-EKSTROM G., and Von SYDOW E. (1973a)  
The Aroma of black curants. VI Correlations between instrumental and sensory data from unheated and heated black curants.  
Lebensm. Wiss. u. Technol., 6, 86-89.
- KARLSSON-EKSTROM G., Von SYDOW E. (1973b)  
The Aroma of black curants. VII. The influence of some processing parameter on the aroma of black curants.  
Lebensm. Wiss. u. Technol., 6, 165-169.
- KATO H. et FUJIMAKI M. (1970)  
Formation of 1-alkyl-5 (hydroxy-methyl) pyrrole-2-aldehydes in the browning reaction between hexoses and alkylamine.  
Agric. Biol. Chem., 34, 1071-1077.
- KAZENIAC S.J. et HALL R.M. (1970)  
Flavor chemistry of tomato volatile.  
J. Food Sci., 35, 519-530.
- KUHN R., WINTERSTEIN A. (1932)  
Conjugated double bonds. XXV. Thermal degradation of the carotene pigments.  
Ber Dtsch. Chem. ges. 65, 1873-1880.
- LAROE E.G., SHIPLEY P.A. (1970)  
Whiskey composition. Formation of alpha and beta-ionone by the thermal decomposition of beta-carotene.  
J. Agric. Food Chem., 18, 174-175.
- LEE P.L., SWORDS G., and HUNTER G.L.K (1975)  
Volatile constituents of Tamarind (Tamarindus indica L.)  
J. Agric. Food Chem., 23, 1195-1199.
- LEWIS M.J. and WILLIAMS A.R. (1980)  
Potential Artefacts from using porous polymers for collecting Aroma Components  
J. Sci. Food Agric., 31, 1017-1026.
- LIAAEN-JENSEN S. (1971)  
Isolation, Reactions in Carotenoids ed. by Otto Isler P. 89-91.  
Birkhäuser Verlag Basel und STUTTGART.
- Mac LEOD A.J. et PIERIS M.N. (1982)  
Volatile Flavour components of Mangosteen (Garcinia Mangostana).  
Phytochemistry, 21, 117-119.

- Mac LEOD A.J. et GONZALEZ de TROCONIS N. (1982)  
Volatile Flavour components of Guava.  
Phytochemistry, 21, 1339-1342.
- Mac LEOD A.J. et GONZALEZ de TROCONIS N. (1982)  
Volatile Flavor Components of Sapodille Fruit (Achras Sapota L.)  
J. Agric. Food Chem., 30, 515-517.
- Mac LEOD A.J. et GONZALEZ de TROCONIS N. (1982)  
Volatile Flavour components of cashew Apple (anacardium occidentale)  
Phytochemistry, 21, 2527-2530.
- Mac LEOD A.J. et GONZALEZ de TROCONIS N. (1982)  
Volatile Flavour components of Mango Fruit.  
Phytochemistry, 21, 2523-2526.
- MAGA J. (1981)  
Pyrroles in Foods.  
J. Agric. Food Chem., 29, 691-695.
- MAZZA G., Le MAGUER M. and HADZIYEV D. (1980)  
Headspace sampling procedures for onion (Allium cepa L.) Aroma Assessment.  
Can. Inst. Food Sci. Technol. J., 13, 87-96.
- MERRIT C., BAZINET M.L., SULLIVAN J.H. et ROBERTSON D.H. (1963)  
Mass spectrometric determination of the volatile components from ground coffee.  
J. Agric. Food Chem., 11, 152 - 155.
- MONTEDORO G. et BERTUCCIOLI M. (1976)  
Essai de vinification en Rouge avec l'emploi de différentes préparations  
enzymatiques.  
Lebensm. Wiss. u. Technol., 9, 225-231.
- MOSS G.P. et WEEDOM B.C.L. (1976)  
In Chemistry and Biochemistry of plant pigments :  
Ed. Goodwin T.W. vol. 1, p. 149 2nd edn. LONDON, NEW-YORK, Academic Press.
- MOUTONNET M. (1976)  
Les caroténoïdes de la Prune d'Ente et du Pruneau d'Agen.  
Ann. Technol. Agric., 25, 73-84.
- MOUTONNET M. (1978)  
Formation des substances volatiles au cours de l'élaboration du pruneau.  
Symposium : les arômes de fruit et de jus de fruits. Bern p. 363-371.
- MUCHAMAD M. (1981)  
Etude des constituants volatils de l'huile essentielle de clou de girofle.  
Influence de la provenance et du mode d'extraction.  
Thèse de Docteur de 3ème cycle, U.S.T.L. MONTPELLIER.
- MURRAY K.E., STANLEY G. (1968)  
Class separation of flavor volatiles by liquid chromatography.  
J. Chromatogr., 34, 174-179.
- MURRAY K.E., PALMER J.K., WHITFIELD F.B., KENNETT B.H., STANLEY G. (1968a)  
The volatile alcohols of ripe bananas.  
J. Food Sci., 33, 632-634.

MURRAY K.E., SHIPTON J., WHITFIELD F.B., KENNETT B.H., STANLEY G. (1968b)  
Volatile flavor components from green peas (*Pisum sativum*). I. Alcohols in  
unblanched frozen peas.  
J. Food Sci., 33, 290-294.

MURRAY K.E., SHIPTON J., WHITFIELD F.B. (1972)  
The chemistry of food flavour. I. volatile constituents of passion fruit,  
*Passiflora edulis*.  
Austral. J. Chem., 25, 1921-1933.

MURRAY K.E. (1977)  
Concentration of headspace Airborne and aqueous volatiles on Chromosorb 105  
for examination by gas chromatography and gas chromatography - Mass spectro-  
metry.  
J. Chromatogr., 135, 49-60.

NAVILLE R. (1981)  
L'évolution de la situation des importations de fruits tropicaux et d'agrumes  
sur le marché français dans les années 1975-1980.  
Fruits, 36, 189-200.

NEWTON C.B., JOHANE L., LOURENS M.P., and GERRIT B. (1979)  
 $\gamma$ -irradiation of subtropical Fruits. 2. Volatile components, lipids, and amino  
acids of mango, papaya, and **strawberry** pulp.  
J. Agric. Food Chem., 27, 42-51.

NURSTEN H.E. et WOOLFE M.L. (1972)  
An examination of volatile compounds present in cooked Bramley's seedling  
apples and the changes they undergo pre-processing.  
J. Sci. Food Agric., 23, 803-822.

OHLOFF G. (1972)  
Classification and genesis of Food Flavours.  
The Flavour Industry, October, 501-508.

OKAMURA S., WATANABE M. (1977)  
Metabolism of L-phenyl alanine in *Saccharomyces acidifaciens*.  
J. Agric. Chem. Soc. JAPAN, 51, 95-100.

ONYEWU P.N., DAUN H., and HO C.T. (1982)  
Formation of two thermal degradation products of  $\beta$ -carotene.  
J. Agric. Food Chem., 30, 1147-1151.

PAILLARD P., PITOULIS S. et MATTEI A. (1970)  
Technique de préparation et analyse de l'arôme de quelques fruits.  
Lebens. Wissen. u. Technol., 3, 107-114.

PALMER J.K. (1973)  
Separation of components of aroma concentrates on the basis of functional  
group and aroma quality.  
J. Agric. Food Chem., 21, 923-925.

PARLIMENT T.H. (1972)  
Some volatile constituents of passion Fruit.  
J. Agric. Food Chem., 20, 1043-1045.

- PETERSON R.J., IZZO H.J., JUNGERMANN E. et CHANG S.S. (1975)  
Changes in volatiles flavor compounds during the retorting of canned beef  
stew.  
J. Food Sci., 40, 948-954.
- RANGANNA S. et SIDDAPPA G.S. (1961)  
Effect of processing on the absorption Spectra of carotenoid pigments of  
Badami mango.  
Food Technol. 15, 204-206.
- RIZZI G.P. (1974)  
Formation of N-alkyl-2 acylpyrroles and aliphatic aldimines in model  
nonenzymic Browning Reactions.  
J. Agric. Food Chem., 22, 279-282.
- RODRIGUEZ A.F. (1978)  
Etude des constituants volatils de l'abricot. Influence des traitements  
technologiques.  
Thèse de Docteur 3ème cycle, U.S.T.L. MONTPELLIER.
- ROE, J.H., KUETHER C.A. (1943)  
The determination of ascorbic acid in whole blood and urine through the  
2,4 dinitrophenylhydrazine derivative of ascorbic acid.  
J. Biol. Chem., 147, 399-407.
- RYHAGE R. et Von SYDOW E. (1963)  
Mass spectrometry of Terpenes. I. Monoterpene hydrocarbons.  
Acta Chem. Scand., 17, 2025-2035.
- SANDERSON G.W., CO H. et GONZALEZ J.G. (1971)  
Biochemistry of tea fermentation : the role of carotenes in black tea aroma  
formation.  
J. Food Sci., 36, 231-236.
- SANDERSON G.W., GRAHAM H.N. (1973)  
On the formation fo black tea aroma.  
J. Agric. Food Chem., 21, 576-585.
- SCHAEFER J. (1981)  
Comparison of Adsorbents in Head Space Sampling.  
Flavour'81 ed. P. Schreier p. 301-313 W de G BERLIN, NEW-YORK.
- SCHREIER P., DRAWERT F., JUNKER A. (1976)  
Identification of volatile constituents from grapes.  
J. Agric. Food Chem., 24, 331-336.
- SCHREIER P., DRAWERT F., JUNKER A., MICK W. (1977)  
The quantitative composition of natural and technologically changed aromas  
of plants. II Aromas compounds in oranges and their changes during juice  
processing.  
Z. Lebensm. Unters. Forsch., 164, 188-193.
- SCHREIER P., DRAWERT F., STEIGER G. et MICK W. (1978)  
Effect of enzyme treatment of apple pulp with a commercial pectinase and  
cellulase on the volatiles of the juice.  
J. Food Sci., 43, 1797-1800.

- SCHREIER P., DRAWERT F., BHIWAPURKAR S. (1979)  
Volatile compounds formed by thermal degradation of  $\beta$ -carotene.  
Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 6, 90-91.
- SCHULTZ T.H., FLATH R.A., MON T.R. (1971)  
Analysis of orange volatiles with vapor sampling.  
J. Agric. Food Chem., 19, 1060-1065.
- SECK S., CROUZET J., PIVA T., (1976)  
Influence des traitements thermiques sur la nature des constituants volatils de la tomate.  
Ann. Technol. Agric. 25, 85-95.
- SECK S. (1979)  
Etude des constituants volatils de la tomate. Influence des traitements thermiques.  
Thèse de Docteur d'Etat, U.S.T.L. MONTPELLIER.
- SIESO V. et CROUZET J. (1977)  
Tomato volatile components : Effect of processing.  
Food Chem., 2, 241-251.
- SINGLETON V.L., GORTNER W.A. and YOUNG H.Y. (1961)  
Carotenoid pigments of pineapple fruit. I-Acid-catalyzed isomerization of the pigments.  
J. Food Sci., 26, 49-52.
- SLOAN J.L., BILIS D.D., LIBBEY L.M. (1969)  
Heat induced compounds in strawberries.  
J. Agric. Food Chem., 17, 1370-1372.
- de SMEDT P., LIDDLE P. (1975)  
Place des rhums au sein des eaux-de-vie.  
Ann. Technol. Agric. 24, 269-286.
- SOUTY M. et REICH M. (1978)  
Effet de traitements technologiques (congélation et appertisation) sur certains constituants de l'arôme des pêches.  
Ann. Technol. Agric., 27, 837-848.
- STENHAGEN E., ABRAHAMSON S. et Mc LAFFERTY F.W. (1974)  
Registry of mass Spectral data Vol. I et II.  
John Wiley et Sons Inc. NEW-YORK
- SUBRAMANYAM H., KRISHNAMURTHY S., PARPIA H.A.B. (1975)  
Physiology and biochemistry of mango fruit.  
Adv. Food Res. Vol. 21 p. 223-305. Acad. Press. NEW-YORK, LONDON.
- TASSAN C.G. et RUSSEL G.F. (1974)  
Sensory and gas chromatographic profiles of coffee beverage headspace volatiles entrained on porous polymers.  
J. Food Sci., 39, 64-68.
- TATUM J.H., SHAW P.E., BERRY R.E. (1969)  
Degradation products of ascorbic acid.  
J. Agric. Food Chem., 17, 38-40.

TATUM J.H., NAGY S., BERRY E.R. (1975)  
Degradation products formed in canned single-strength orange juice during storage.  
J. Food Sci., 40, 707-709.

THOMAS A.F. et WILLHALM B. (1964)  
Les spectres de masse d'hydrocarbures monoterpéniques.  
Helv. Chem. Acta. 47, 475-478.

TRESSL R., JENNING W.C. (1972)  
Production of volatile compounds in the ripening banana.  
J. Agric. Food Chem., 20, 189-192.

TSUGITA T., IMAI T., DOI Y., KURATA T. and KATO H. (1979)  
GC and GC-MS Analysis of Headspace volatiles by Tenax GC Trapping Techniques.  
Agric. Biol. Chem., 43, 1351-1354.

TURK A., et MESSER P.J. (1953)  
Green Lemon mold Gaseous emanation Products.  
J. Agric. Food Chem., 1, 264-268 .

VETTER W., ENGLERT G., RIGASSI N. et SCHWIETER U. (1971)  
Spectroscopic Methods in Carotenoids ed. by OTTO ISLER  
Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart.

VON SYDOW E., (1963)  
Mass Spectrometry of Terpene.II.Monoterpene Alcohols.  
Acta Chem. Scand.,17,2504-2512.

VON SYDOW E. (1964)  
Mass Spectrometry of Terpenes.III. Monoterpene Aldehydes and Ketones.  
Acta. Chem. Scand.,18, 1099-1104.

WILLIAM P.J. et STRAUSS C.R. (1977)  
Apparatus and Procedure for Reproducible, High -Resolution Gas Chromatographic Analysis of Alcoholic beverage Headspace volatiles.  
J. Inst. Brew.,83,213-219.

WILLIAMS A.A., MAY H.V. and TUCKNOTT O.G. (1978)  
On The use of porous polymers for collecting volatiles from synthetic Mixture Reminiscent of Fermented ciders.  
J.Sci.Food Agric.,29 ,1041-1054.

WITHYCOMBE D.A. ,MOOKHERJEE B.D.,HRUZA A.(1978)  
Isolation of Trace Volatile Constituents of Hydrolyzed Vegetable Protein via Porous Polymer entrainment in Analysis of Foods and Beverages, Headspace Techniques Academic Press,New York, G. Charalambous ed. P.81-94.

1983.

SAKHO MAMA

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC (MONTPELLIER II )

RESUME

Les constituants volatils de mangues nongreffées (mango) cultivées au Sénégal ont été étudiés en couplage CPV-SM. L'utilisation de différentes techniques d'extraction et du fractionnement par classes de composés a facilité l'identification de 36 constituants nouveaux qui sont en majeure partie des hydrocarbures terpéniques et sesquiterpéniques ainsi que des composés liés au métabolisme des acides gras.

Le chauffage de la pulpe provoque des réactions d'oxydation et de réarrangement des composés terpéniques, on note également la formation de composés résultant de la dégradation de l'acide ascorbique et du  $\beta$ -carotène. Les xanthophylles sont le siège de réaction de réarrangement et de dégradation au cours du processus.

MOTS-CLES:

Mangue

Constituants volatils

Dégradation thermique

Arôme

Terpènes et sesquiterpènes

Caroténoïdes.