

CONSTITUANTS VOLATILS DE *LYCOPERSICON ESCULENTUM*

SOULEYMANE SECK et JEAN CROUZET

Laboratoire de Biochimie Appliquée, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
34060 Montpellier Cedex, France

(Revisée reçue le 12 avril 1973. Accepté le 16 mai 1973)

Key Word Index—*Lycopersicon esculentum*; Solanaceae; tomato; volatile constituents.

Résumé—Les constituants volatils de la tomate obtenus après traitement à l'aide d'un appareil de type cyclone opérant sous vide et extraction au chlorure de méthylène ont été étudiés en couplage CPV-SM avec et sans fractionnement préalable par CPV préparative. Cette étude a permis d'identifier de façon certaine la méthyl-5 furfuryl cétone, l'alcool furfurylique, la *para*-anisaldéhyde, le *para*-vinyl phénol et le géraniol et de suspecter la présence du méthyl-2 pentanol-2, des heptanol-2 et -4, des *trans*-hexène-3-ol et *trans*-hexène-2-ol du butyrate de *sec*-butyle, de la lactone de l'acide dihydroxy-5,6 hexanoïque et d'un isopropyl anisole. Les mécanismes de formation concernant certains de ces composés sont proposés.

Abstract—The volatile components of the tomato have been studied by combined GC-MS with and without previous separation by preparative GC. 5-Methylfurfuryl ketone, furfuryl alcohol, *p*-anisaldehyde, *p*-vinylphenol and geraniol were identified and 2-methyl-2-pentanol, 2-heptanol, 4-heptanol, *trans*-3-hexene-1-ol and *trans*-2-hexene-1-ol, *sec*-butyl butyrate, lactone of 5,6-dihydroxyhexanoic acid and isopropyl anisole were tentatively identified.

INTRODUCTION

BIEN QUE les constituants volatils de la tomate aient reçu depuis quelques temps une certaine attention,¹⁻⁵ les études qui ont pu être faites sur ce matériel restent moins nombreuses que celles dont ont fait l'objet d'autres fruits, les agrumes par exemple. Il est nécessaire d'approfondir nos connaissances concernant la nature de ces constituants de façon à cerner d'une manière plus précise la nature des composés responsables de la saveur de la tomate fraîche ou traitée. Par ailleurs, de telles études doivent nous permettre une approche des différents mécanismes chimiques et biochimiques qui président à la formation de ces constituants.

Dans cet article nous rapportons l'identification d'un certain nombre de composés dont la présence n'avaient pas été signalée à ce jour parmi les constituants volatils de la tomate. Nous envisageons également certains mécanismes pouvant conduire à leur formation.

RESULTATS

Les concentrés organiques résultant de l'extraction au chlorure de méthylène du condensat obtenu après traitement des jus dans un appareil de type cyclone ont été injectés directement dans le système chromatographe en phase vapeur-spectrographe de masse (CPV-SM). La

¹ SCHORMÜLLER, J. et KOCHMAN, H. J. (1969) *Z. Leb. Untersuch. Forsch.* **141**, 1.

² VIANI, R., BRICOUT, J., MARION, J. P., MÜGGLER-CHAVAN, F., REYMOND, D. et EGLI, R. H. (1969) *Helv. Chim. Acta* **52**, 887.

³ KAZENIAC, S. J. et HALL, R. M. (1970) *J. Food Sci.* **35**, 519.

⁴ STEVENS, M. A. (1970) *J. Am. Soc. Hort. Sci.* **95**, 9; (1970) **95**, 461.

⁵ BUTTERY, R. G., SEIFERT, R. M., GUADAGNI, D. G. et LING, L.C. (1971) *J. Agric. Food Chem.* **19**, 524.

liste des composés identifiés pour la variété Heinz 1706, après chromatographie sur une colonne Carbowax 20 M à 1,5 % identique à celle utilisée dans les expériences de couplage est donnée dans le Tableau 1. Il convient de noter que les constituants les plus volatils, par ailleurs relativement bien connus, ont été éliminés lors de la concentration de l'extrait organique.

TABLEAU 1. IDENTIFICATION DES COMPOSÉS VOLATILS ISOLÉS DE LA TOMATE (VARIÉTÉ HEINZ 1706)

No. du pic	Composés	Méthode d'identification
2	Toluène	SM-TR
3	Acétate de butyle	SM
4	Butanol	SM-TR
8	Pentanol	SM-TR
9	Hexenal	SM-TR
10	Acétoïne	SM
11	Heptenal	SM-TR
12	Hexanol	SM-TR-RMN
	Méthyl-6-heptene-5-one-2	SM-TR-RMN
13	<i>cis</i> -Hexène-2-ol	SM
14	<i>trans</i> -Hexène-2-ol	SM
15	<i>o</i> - ou <i>p</i> -Cyménol	SM
19	Furfural	SM-TR
22	Acétyl furanane	SM-TR
25	Méthyl-5-furfural	SM-TR
28	<i>Alcool furfurylique</i>	SM-TR
30	Dérivés terpéniques	SM
35	<i>Méthyl-5-furfuryl cétone</i>	SM-TR
36	Acétate d'alcool terpénique	SM
37	Butyrate d'alcool terpénique	SM
	Alcool benzyllique	SM-TR
38	Phénol-2 éthanol	SM-TR
45	<i>p-Anisaldéhyde</i>	SM-TR
47	Eugénol	SM
50	<i>p-Vinyl phénol</i>	SM

Clef: SM—spectrographie de masse; TR—temps de rétention; RMN—Résonance Magnétique Nucléaire. Les composés signalés pour la première fois dans un extrait de tomate sont en italique.

Dans le cas de la variété Campbell, la presque totalité des composés ci-dessus a été identifiée et de plus nous avons pu mettre en évidence les composés suivants (Tableau 2).

TABLEAU 2. COMPOSÉS VOLATILS IDENTIFIÉS À PARTIR DES EXTRAITS DE LA VARIÉTÉ CAMPBELL

Composés	Mode d'identification	Composés	Mode d'identification
Ethyl benzène	SM-TR	Méthyl-3-butanol	SM-TR
Butenol	SM	<i>Geraniol</i>	SM-TR
<i>p</i> -Xylène	SM-TR	<i>Isopropyl anisole</i>	SM
<i>o</i> -Xylène	SM-TR		

La notation utilisée est la même que pour le Tableau 1.

L'interprétation d'un bon nombre de spectres de masse n'a pu être menée à son terme par suite de leur complexité, résultant essentiellement d'une séparation incomplète en CPV. Dans ces conditions il était nécessaire d'envisager un fractionnement préalable par chromatographie en phase gazeuse à l'échelle préparative.

Les résultats que nous venons de donner nous ayant montré que la nature des constituants volatils était, en fait, peu dépendante de la variété nous avons utilisé pour cette étape de séparation une troisième variété Heinz 1350 dont nous possédions un lot relativement important.

Dans les conditions précisées dans la partie expérimentale nous avons pu obtenir 8 fractions. Les constituants des fractions 1-3 étant très volatils et la quantité de produit recueillie pour la fraction 5 étant insuffisante, nous nous sommes limités à l'étude des fractions 4-8 en couplage CPV-SM.

Fraction 4

On note dans cette fraction l'existence de trois pics. Le premier a été identifié sur la base de son SM comme étant la butanedione (m/e : 43, 86, 42). Le produit présent en faible quantité n'avait pas été décelé au cours des premières analyses, il est connu comme étant un des constituants des volatils de la tomate.^{3,5} Le pic No. 2 n'a pas pu être identifié, quant au pic No. 3 il s'agit du méthyl-3 butanol signalé par Butterly *et al.*⁵

Fraction 6

Huit constituants sont nettement séparés pour cette fraction. Le SM du composé 1 présente les pics suivants: m/e : 43, 71, 74, 59, 41, 87, 102. Ces données nous permettent de penser qu'il s'agit du butyrate de méthyle.⁶ Le composé 4 pourrait être un hydrocarbure insaturé non linéaire en C9 (série de pics à m/e : 41, 55, 69, 83...). Le composé 5 possède un SM identique à celui de l'heptanol-4 (m/e : 55, 73, 43, 31, 98). Quant au composé 7 il s'agirait du pentène-1 ol-3 précédemment isolé.^{1,2,5} Les composés 2, 3 et 6 n'ont pas pu être identifiés.

Fraction 7

Dans cette fraction plus complexe que les précédentes, nous avons trouvé en plus de l'hexanol, du *cis*-hexène-3-ol-1 déjà mis en évidence, et de l'heptanol-4 présent dans la fraction précédente les composés suivants: butyrate de *sec*-butyle (m/e : 71, 43, 56, 89, 43), isopropyl benzène, méthyl-2-pentanol-2 (m/e : 59, 31, 41, 43, 45, 55, 56, 57 et 87), heptanol-2- (m/e : 45, 55, 98, 83, 56, 41, 70) et *trans*-hexène-3-ol-1 (m/e : 41, 67, 69, 82, 55).⁷ Parmi ces composés seul l'isopropyl benzène¹ avait été identifié comme étant constitutif de l'arôme de la tomate fraîche, les autres sont signalés pour la première fois.

Fraction 8

Dans cette fraction, à côté d'un certain nombre de constituants déjà mis en évidence et dont les plus importants au point de vue quantitatif sont l'hexanol, le *cis*-hexène-3-ol et la méthyl-6-heptène-5-one-2, nous avons identifiés le paraxylène trouvé par Schormüller *et al.*,¹ un produit qui pourrait être le gaïacol déjà isolé par Viani *et al.*² et la lactone de l'acide dihydroxy-5,6 hexanoïque (m/e : 99, 43, 41, 39, 59, 69, 42, 130, 71, 70). Le pic de

⁶ WILLIAMS, D. H., BUDZIKIEWICZ, H. et DJERASSI, D. (1964) *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 284.

⁷ HONKANEN, E., MOISIO, T., OHNO, M. et HATANAKA, A. (1963) *Acta Chem. Scand.* **17**, 2051.

base à $m/e = 99$ se forme après clivage de la chaîne latérale; compte tenu du fait que l'on trouve le pic moléculaire à $m/e = 130$, cette chaîne latérale a été identifiée comme étant un radical hydroxyméthyl. On note par ailleurs sur le spectre les différents pics caractéristiques d'une δ lactone $C_3H_3^+$, $C_3H_5^+$, $C_3H_6^+$, $C_3H_7^+$ et $C_4H_5O^+$, $C_4H_6O^+$, $C_4H_7O^+$. A notre connaissance ce composé est identifié pour la première fois dans un extrait aromatique.

La quantité de cette fraction qu'il nous avait été possible de piéger était suffisante pour nous permettre d'en faire l'analyse par RMN à 100 MHz. Le spectre obtenu correspond à la superposition des signaux des trois constituants majeurs du mélange: *cis*-hexene-3-ol, hexanol, méthyl-6-heptène-5-one-2. On note en effet: deux triplets à $\delta = 0,90$ et 0,97 ppm attribués aux méthyles de l'hexanol et de l'hexene-3-ol, un massif à $\delta = 1,32$ ppm attribué aux méthylènes de l'hexanol et de la cétone, deux singulets à $\delta = 1,60$ et 1,65 ppm correspondant aux groupements gem dimethyl de la cétone $[(Me)_2-C=C]$, un singulet à $\delta = 2,03$ ppm du méthyl en α du carbonyle de la cétone, un multiplet à $\delta = 2,29$ ppm correspondant aux méthylènes en α des doubles liaisons de la cétone et de l'hexene-3-ol, un triplet à $\delta = 3,57$ ppm dû aux méthylènes liés aux hydroxyles des alcools, enfin deux massifs à $\delta = 5,00$ et 5,40 ppm, dûs aux protons éthyéniques de la cétone et de l'hexene-3-ol.

Les signaux correspondants aux autres constituants sont confondus avec les signaux précédents ou avec le bruit de fond.

TABLEAU 3. COMPOSÉS NOUVEAUX SIGNALÉS DANS LE PRÉSENT TRAVAIL

Composés	Mode d'identification	Composés	Mode d'identification
Méthyl-2-pentanol-2	SM	Alcool furfurylique	SM-TR
Heptanol-4	SM	Lactone de l'acide	
Heptanol-2	SM	dihydroxy-5,6-hexanoïque	SM
<i>trans</i> -Hexene-3-ol	SM	<i>p</i> -Anisaldéhyde	SM-TR
<i>trans</i> -Hexene-2-ol	SM	<i>p</i> -Vinyl phénol	SM-TR
Butyrate de <i>sec</i> -butyle	SM	Isopropyl anisole	SM
Méthyl-5-furfurylcétone	SM-TR	Géraniol	SM-TR

La notation utilisée est la même que pour le Tableau 1.

Au cours de ce travail il nous a donc été permis d'identifier ou de suspecter la présence des constituants suivants: Tableau 3.

DISCUSSION

Parmi les composés mis en évidence on trouve un certain nombre d'alcools. Dans le cas du *trans*-hexène-2-ol, ce produit peut provenir soit de l'isomérisation du *cis*-hexène-3-ol soit plus vraisemblablement de l'action d'une NAD^+ oxydo-réductase (E.C. 1.1.1.1.)^{8,9} sur le dérivé carbonylé correspondant. Signalons que l'on trouve les deux couples *cis*-hexène-3-ol-*trans* hexène-2-ol, et *trans*-hexène-2-al-*trans* hexène-2-ol dans les constituants aromatiques du grenache.¹⁰

Le *trans*-hexène-3-ol pourrait de son côté provenir d'une isomérisation du *cis*-hexène-3-ol.

⁸ SCHORMÜLLER, J. et GROSCH, W. (1965) *Z. Leb. Untersuch. Forsch.* **126**, 188.

⁹ NICOLAS, M. résultats non publiés.

¹⁰ STEVENS, K. L., BOMBEN, J. L. et McFADDEN, W. H. (1967) *J. Agric. Food Chem.* **15**, 378.

ce couple d'isomères *cis trans* se rencontre dans plusieurs extraits aromatiques de fruits: banane,¹¹ grenache¹⁰ ou de légumes: céleri¹² et petits pois.¹³

L'heptanol-2 a été mis en évidence dans les constituants volatils d'un certain nombre de fruits: mûre,¹⁴ banane,^{11,15} noix de coco¹⁶ et grenache.¹⁰ Dans la mûre et la banane on la trouve en compagnie de l'heptanone-2. Quant à l'heptanol-4, il est signalé par Hartmut *et al.*¹⁷ comme étant un des composés participant à l'arôme du boeuf cuit. Nous pouvons donc penser qu'une dégradation thermique a pu intervenir au cours du processus d'extraction des composés volatils. Cette hypothèse est renforcée par les arguments ci-dessous.

L'alcool furfurylique isolé pour la première fois dans un extrait aromatique de tomate, pourrait provenir, ainsi d'ailleurs que le furfural¹⁸ et l'acétyl-2 furanne,⁵ d'une dégradation thermique en milieu aqueux de l'acide ascorbique. Cette dégradation se situant très probablement au niveau de l'extraction. Tatum *et al.*¹⁹ ont, en effet, isolé ces trois composés parmi les produits de dégradation qui se forment lors du chauffage de solutions aqueuses d'acide ascorbique.

La possibilité de l'existence d'un tel processus est d'ailleurs attestée par la présence de composés tels que le toluène, les *o*- et *p*-xylène, éthyl benzène qui sont cités par Fragerson²⁰ comme étant formés par la dégradation thermique des sucres, dans des conditions certes plus drastiques.

Par ailleurs, le *para*-vinyl phénol serait formé par décarboxylation de l'acide *para*-coumarique. La mise en évidence de ce phénol est à rapprocher de l'identification par Viani *et al.*² du *para*-vinyl gaïacol, qui proviendrait de l'acide ferrulique par un mécanisme analogue. On sait, en effet, que ces deux acides ainsi que les acides cafféique et chlorogénique sont présents dans la tomate.²¹ La décarboxylation de ces composés peut se faire soit par voie thermique^{22,23} soit par voie enzymatique. Steinke et Paulson²² ont montré qu'au cours de la fermentation du grain les levures et les bactéries étaient susceptibles de provoquer la décarboxylation de ces acides.

L'intervention de tels microorganismes lors de la décongélation des jus est parfaitement envisageable.

Enfin on ne peut pas écarter de réactions de brunissement non enzymatique dans les conditions de stockage utilisées. Tatum *et al.*²⁴ ont, en effet, mis en évidence l'alcool furfurylique, le furfural et l'acétyl-2 furanne dans les produits de dégradation qui se forment au cours du stockage de jus d'orange déshydratés.

¹¹ MURRAY, K. E., PALMER, J. K., WHITFIELD, F. B., KENNEDY, B. H. et STANLEY, G. (1968) *J. Food Sci.* **33**, 632.

¹² WILSON, C. W. (1969) *J. Food Sci.* **34**, 535.

¹³ MURRAY, K. E., SHIPTON, J., WHITFIELD, F. B., KENNEDY, B. H. et STANLEY, G. (1968) *J. Food Sci.* **33**, 290.

¹⁴ SCANLAN, R. A., BILLS, D. D. et LIBBEY, L. M. (1970) *J. Agric. Food Chem.* **18**, 744.

¹⁵ WICK, E. L., YAMANISHI, T., KOBAYASHI, A., VALENZUELA, S. et ISSENBERG, P. (1969) *J. Agric. Food Chem.* **17**, 751.

¹⁶ LING, F. M. et WILKENS, W. F. (1970) *J. Food Sci.* **35**, 538.

¹⁷ HARTMUT, M. L., DAVID, R. D., ALBERT, Z., MUGGLER-CHAVAN, F. et DONZEL, A. (1972) *J. Agric. Food Chem.* **20**, 96.

¹⁸ MATTHEWS, R. F. (1960) Ph. D. Thesis, Cornell University; (1963) *Diss. Abstr.* **21**.

¹⁹ TATUM, J. H., SHAW, P. E. et BERRY, R. E. (1969) *J. Food Sci.* **17**, 38.

²⁰ FRAGERSON, I. S. (1969) *J. Agric. Food Chem.* **17**, 747.

²¹ HOBSON, G. E. et DAVIES, J. N. (1971) *Biochemistry of Food* (HULME, ed.), Vol. 2, Academic Press, London.

²² STEINKE, P. E. et PAULSON, M. C. (1964) *J. Agric. Food Chem.* **12**, 381.

²³ KITAO, K. et WASTANABE, Y. (1967) *Zairyo* **16**, 844; (1967) *Chem. Abstr.* **68**, 88, 328 a.

²⁴ TATUM, J. H., SHAW, P. E. et BERRY, R. E. (1967) *J. Agric. Food Chem.* **15**, 773.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériel. Nous avons utilisé dans cette étude trois variétés: Heinz 1706, Heinz 1350, Campbell 1327. Les fruits cueillis au mois de septembre 1971 ont été traités à l'aide d'une pulpeuse semi-industrielle qui élimine pulpe et pépins. Les jus ainsi obtenus ont été stockés à -20° dans des bidons vernissés pendant 1-8 mois.

Isolement et concentration des constituants volatils. Les composés volatils ont été obtenus après traitement en circuit fermé dans un appareil de type cyclone opérant sous vide, identique à celui décrit par Cobb.²⁵ Le distillat aqueux obtenu après 2 hr de traitement à 60° par piégeage à l'aide du mélange glace-sel est extrait au moyen de CH_2Cl_2 , séché et le maximum de solvant est éliminé sous un léger courant d'azote.

Chromatographie en phase gazeuse. Pour les chromatographies en phase gazeuse analytique, nous avons utilisé un appareil équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne en acier inoxydable de 10 pieds de long et de 0,125 pouce de dia. intér. était garnie de Carbowax 20 M à 1,5% sur Chromosorb W 60-80 mesh. Nous avons programmé la temp. entre 50 et 170° à une vitesse de $2^{\circ}/\text{min}$. Les séparations ont été réalisées sur un appareil équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un diviseur de débit en sortie de colonne (rapport 1/3). La colonne utilisée avait 10 pieds de long et 0,25 pouce de diamètre intérieur garnie d'Ucon LB 550 X à 20% sur Chromosorb W 100-120 mesh lavé aux acides et traité au D.M.C.S. Les différentes fractions ont été piégées dans des tubes capillaires en U refroidis à l'azote liquide.

Couplage chromatographie en phase gazeuse—SM. Réalisé à l'aide d'un chromatographe Perkin-Elmer 880 couplé à un SM Varian type CH5 par l'intermédiaire d'un séparateur d'hélium. La temp. de la source était de 250° et tous les spectres ont été enregistrés à 70 eV. Nous avons utilisé une colonne identique à celle employée en chromatographie analytique. Les composés ont été identifiés en comparant leur spectre avec des spectres de référence publiés par ailleurs. Chaque fois que cela a été possible nous avons confirmé les résultats obtenus en SM par la comparaison des temps de rétention des produits présents dans le mélange à ceux d'échantillons authentiques chromatographiés dans les mêmes conditions. En cas d'ambiguïté nous avons procédé à des expériences de co-chromatographie. Les composés pour lesquels les résultats de SM ont été confirmés par les données chromatographiques sont notés TR dans les Tableaux 1 et 2. Les échantillons authentiques provenaient soit de sources commerciales soit de synthèses réalisées par des méthodes classiques dans d'autres laboratoires ou par nous-même.

RMN. Les spectres ont été obtenus au laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc sur un appareil opérant à 100 MHz. Le produit étant en solution dans le tétrachlorure de carbone, les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne.

Remerciements—Les auteurs remercient Monsieur J. Motemps, Station Expérimentale de Puycricard qui leur a fourni les échantillons de tomate, MM. G. Brûlé, P. Dubois et J. Rigaud, Station de Technologie des produits végétaux I.N.R.A. Dijon, qui ont mis l'appareillage CPV-SM à leur disposition et qui les ont aidé dans l'interprétation des SM.

²⁵ COBB, W. Y. (1969) *J. Food Sci.* **34**, 466.