

Anne-Marie POLOMÉ

Anne-Marie Polomé (née en 1947), Docteure en Sciences (chimie) et agrégée de l'enseignement secondaire à l'Université catholique de Louvain, a commencé sa carrière comme assistante à l'UCL. Elle a enseigné, pendant un an, les cours généraux (sciences) au Lycée Martin V de Louvain-la-Neuve. Aux Facultés Universitaires Saint-Louis, devenues Université Saint-Louis de Bruxelles, actuellement UCLouvain Saint-Louis-Bruxelles, elle a été assistante et chargée de cours invitée pour les futurs ingénieurs de gestion jusqu'à sa pension en 2014.



La vanilline, un arôme apprécié

Abstract

Vanillin is a relatively simple molecule that we chose as model as it stands at a convergence point of different technologies, including agriculture with the culture of specific orchid crops, valorisation of side products of the food industry involving chemistry and biotechnology, and de novo synthesis using oil industry precursors. The use of vanillin in food production further requires

addressing legal issues and should trigger critical thinking about the competition between natural and synthetic products.

Introduction

Le Français Théodore Nicolas Gobley a été le premier à isoler les cristaux de vanilline, à partir d'un extrait de vanille (1858). C'est une molécule



relativement simple dont la structure a été trouvée par les Allemands Ferdinand Tiemann et Wilhelm Haarmann. Elle est le point de convergence de nombreuses techniques allant de la culture d'une variété d'orchidée à la valorisation de coproduits de l'industrie agro-alimentaire par diverses voies chimiques et biotechnologiques en passant par la synthèse totale à partir du pétrole. La vanilline étant une substance introduite dans l'alimentation nous permet aussi d'aborder le domaine des réglementations et d'initier une réflexion sur la concurrence entre produit naturel et produit de synthèse [1].

Les premiers critères de qualité organoleptique d'un aliment sont, en grande partie, sa saveur et son odeur, caractéristiques condensées dans le vocable « flaveur » (de l'anglais « flavor »). L'utilisation d'arômes a vraisemblablement existé de toute éternité. L'industrie agroalimentaire actuelle s'efforce de fournir des produits de consommation d'une grande qualité et, pour un même produit, de goût et d'odeur constants. Or, sans addition d'arômes, ces produits seraient relativement insipides et inodores. Ils subissent en effet des traitements indispensables pour leur

conservation, également motivés par l'impact sur la santé (on les appauvrit en graisses), ainsi que par le désir des consommateurs (on les enrichit en sucre, en sel). Ces traitements éliminent parallèlement l'arôme. De plus, selon les saisons, la « flaveur » des produits de base varie. Dans une société de masse, il est donc indispensable de remédier à cette situation.

Les formes modernes d'amélioration du goût des aliments sont basées sur les connaissances des propriétés chimiques des composés aromatiques. La **vanilline** est actuellement la molécule aromatisante la plus utilisée dans l'industrie agroalimentaire. Elle trouve aussi des applications dans d'autres domaines.

1. Arôme naturel de vanille

1.1. Origine et culture du vanillier

La vanilline (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde) est la principale molécule aromatisante de l'arôme naturel obtenu par extraction des gousses de vanille. Ces gousses sont les fruits du vanillier,

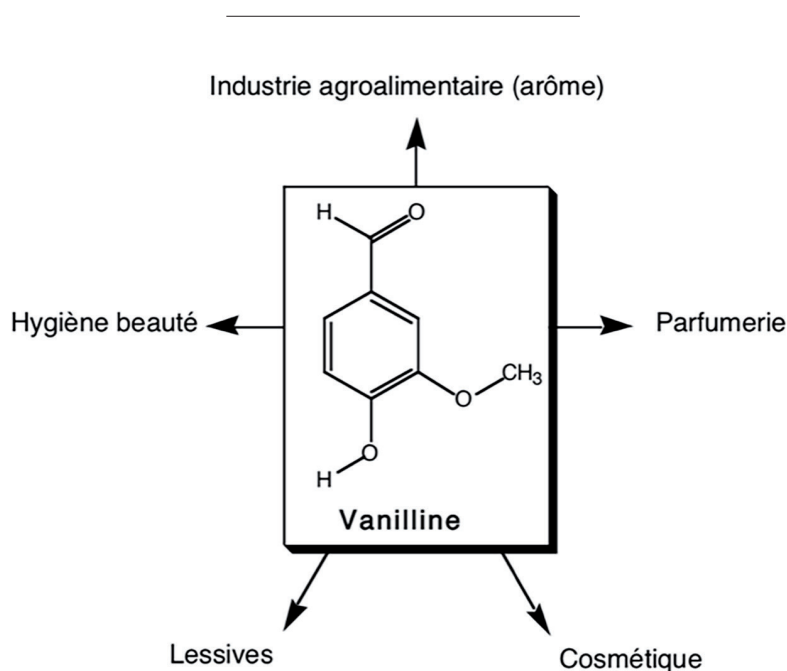


Figure 1 : Diverses applications de la vanilline

Vanilla planifolia, une orchidée tropicale grimpante originaire du Mexique. La fleur ne s'ouvre qu'un seul jour. Les plants de vanillier fleurissent une fois par an, 5 à 6 ans de suite, et deviennent productifs après 3 ou 4 ans, s'ils sont pollinisés.

Hernan CORTES et son équipe de conquistadors ramenèrent ce fruit en Europe vers 1520, où son usage se limita longtemps à l'aromatisation du cacao.

Les tentatives d'implantation du vanillier dans d'autres régions tropicales ou en Europe et, par là, de diversification des provenances de vanille se soldèrent par des échecs. En effet, il n'y a

qu'au Mexique que vit l'agent de pollinisation naturel, l'abeille *Melipona*, une espèce sans dard. Ce n'est qu'en 1841 qu'un botaniste belge, **Charles MORREN** (Gand 1807 - Liège 1858), répandit l'emploi d'une méthode de pollinisation manuelle à l'aide d'une tige de bambou, procédé découvert par **Edmond ALBIUS** (1829-1880), un esclave de la Réunion, à l'âge de 12 ans. Morren avait découvert la fécondation artificielle de la vanille en 1836, mais sa méthode était bien moins efficace que celle d'Albius. Depuis lors on produit des gousses de vanille dans d'autres parties du monde, notamment à Madagascar, à Mayotte et en Polynésie française (*Vanilla tahitensis*).



Figure 2 : Fleur de l'orchidée *Vanilla planifolia* et sa pollinisatrice, l'abeille *Melipona*



Figure 3 : Timbre français valorisant la Vanille de Mayotte

Il existe plus de 100 espèces de vanilliers. La principale source de gousses de vanille reste *Vanilla planifolia* [2].

1.2. Traitement des gousses vertes

La vanilline est présente dans la gousse sous forme de glucovanilline.

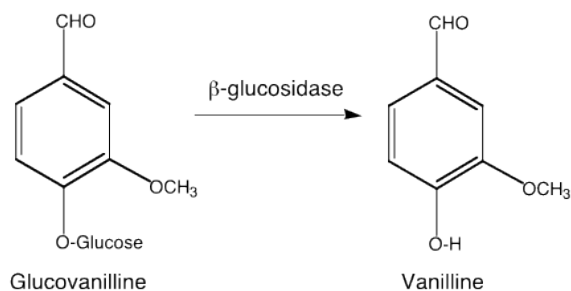


Figure 4 : Transformation de la glucovanilline en vanilline par la β -glucosidase

Dans les gousses, la synthèse de glucovanilline ne commence que quatre mois après la floraison et atteint un maximum huit mois après la pollinisation, lorsque les gousses sont à maturité. Elles sont récoltées à ce moment, le mûrissement sur pied leur faisant perdre leurs qualités organoleptiques. Elles sont vertes et sans arôme de vanille détectable : la glucovanilline, amère, n'étant pas volatile, elles ne sont pas parfumées. Elles subissent six étapes de traitement avant de devenir des gousses commerciales riches en vanilline (en moyenne 20 g de vanilline par kg de gousses sèches) [3].

- la **mortification** ou échaudage : arrêt de la maturation végétale par chauffage, dans de l'eau à 60-70°C pendant 2 à 3 minutes, des gousses de vanille vertes placées dans des paniers en osier ;
- l'**étuvage** : stockage des gousses égouttées encore chaudes à 50°C, pendant 12 heures, dans des caisses en bois recouvertes d'une couverture en laine. L'action des enzymes débute, notamment celle de la β -glucosidase qui hydrolyse la glucovanilline en vanilline et libère aussi d'autres composés analogues, le *p*-hydroxybenzaldéhyde et l'acide vanillique. Le parfum se développe, les gousses brunissent et contiennent alors 60 à 70 % d'eau ;
- le **séchage** nécessaire pour empêcher le développement de micro-organismes, se fait sur des claies en alternant le soleil et l'ombre, une heure au soleil suivie d'une heure à l'ombre, pour éviter une dessiccation trop rapide. Il dure de 3 à 4 mois. Les gousses contiennent alors 20 à 30 % d'eau ;
- l'**affinage** dure environ 8 mois. Il consiste à mettre les gousses dans des malles en bois tapissées de papier paraffiné. Une vérification régulière s'impose pour éliminer les gousses présentant des traces de moisissures ;
- le **calibrage** ou classement des gousses selon leur longueur, leur couleur et d'après leur aspect, fendues ou non. Celles de même longueur et de même classification sont regroupées en bottillons ;
- le **conditionnement** ou stockage de lots jusque 10 kg, en récipients clos, en fer ou en carton renforcé par du papier sulfurisé.

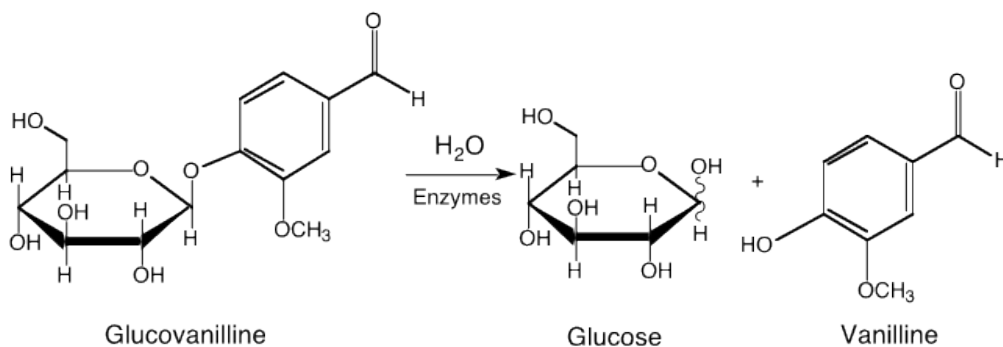


Figure 5 : De la glucovanilline à la vanilline

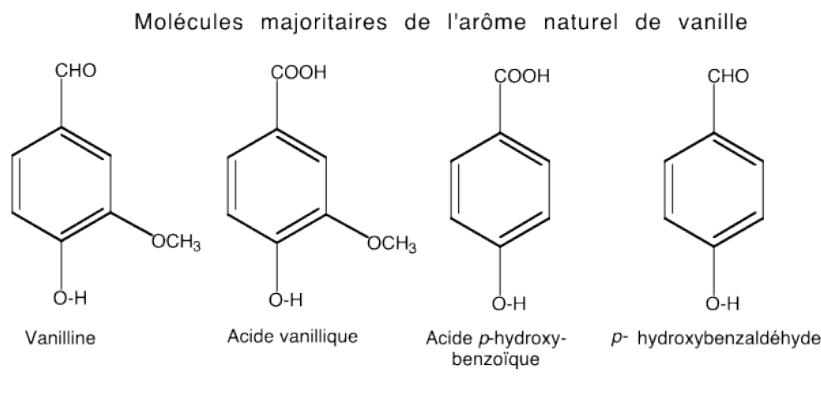


Figure 6 : Quelques molécules responsables de l'arôme vanille

Durant cette période se produisent plusieurs réactions chimiques et enzymatiques menant à de nombreuses molécules aromatisantes (plus de 170).

1.3. Extrait de vanille, vanilline naturelle

L'extrait de vanille est la source commerciale de la vanilline naturelle. Son obtention est un procédé long et coûteux. Les gousses séchées sont traitées à chaud durant 48 à 72 h par percolation avec de l'éthanol à 5 %. On obtient un mélange d'un grand nombre de molécules aromatisantes de différentes familles chimiques. La composition de l'extrait dépend de la région dans laquelle le vanillier s'est développé. Un échantillon est ensuite chromatographié : la teneur en vanilline se situe habituellement entre 10 et 15 g/kg de gousses.

Plusieurs procédés industriels ont été développés pour enrichir les gousses vertes de *Vanilla planifolia* en vanilline. La société Pernod-Ricard a mis au point un procédé qui conduit à des teneurs en vanilline de plus de 50 g/kg de gousses. On traite un broyat de gousses de vanille vertes par des enzymes riches en β -glucosidase. L'hydrolyse est ainsi plus rapide et donne un meilleur rendement des précurseurs présents dans les cellules végétales.

1.4. Coût

Le prix de la vanilline extraite des gousses de vanille est très élevé. En 2005, il était d'environ 3 500 euros par kg. Aussi, depuis longtemps, on synthétise la vanilline par d'autres méthodes. À

titre de comparaison, le prix d'un kg de vanilline synthétique pure tournait alors autour de 12 euros. Sur les 12 000 tonnes de vanilline consommée chaque année, 20 tonnes seulement consistent en vanilline extraite des gousses de vanille.

2. Vanilline de synthèse

Les arômes synthétiques de vanille peuvent être

- **identiques** au principe actif naturel, c'est-à-dire à la molécule de vanilline : on les appelle « **arômes identiques aux naturels** »
- **artificiels** c'est-à-dire qu'ils n'existent pas dans la nature. Ce sont des « **arômes artificiels** », par exemple l'éthylvanilline, une variante synthétique de la vanilline dont l'arôme est trois fois plus fort.

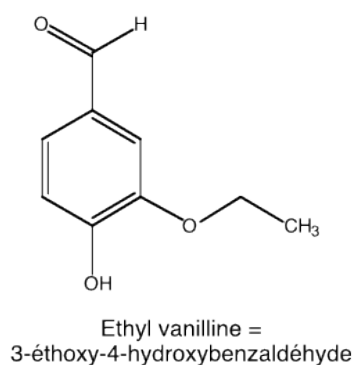


Figure 7 : Ethylvanilline

Les arômes identiques aux naturels peuvent être synthétisés par des réactions de chimie organique

classiques à partir de molécules d'origine végétale ou issues de la pétrochimie, mais on développe de plus en plus de procédés biotechnologiques considérés comme plus naturels.

2.1. Production de vanilline par des méthodes chimiques

a) Synthèse à partir de coniférine ou d'eugénol

Le premier procédé de production de vanilline synthétique a été développé en 1874, par Wilhelm

Haarmann et Ferdinand Tiemann, à partir de coniférine de pin, puis d'eugénol mais ces méthodes coûteuses ne sont plus employées actuellement.

b) Synthèse à partir de liqueurs sulfiteuses

Un autre procédé est un corollaire de l'industrie du papier. Il prend la **lignine** comme produit de départ [4]. La lignine, véritable ciment de la paroi végétale, assemble et soude les parois des cellules du bois, donnant aux arbres leur rigidité et leur compacité.

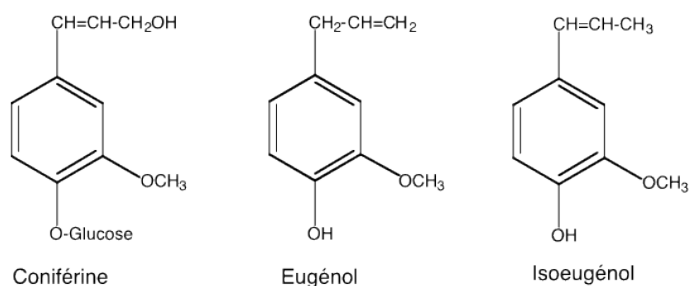


Figure 8 : Précurseurs de la vanilline

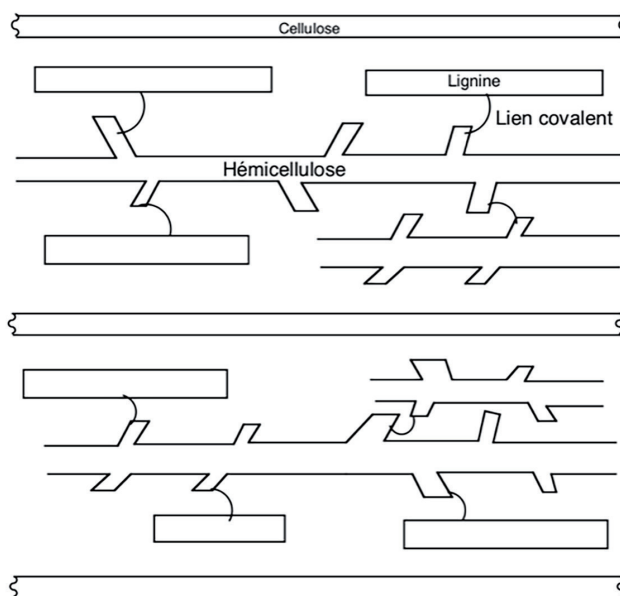
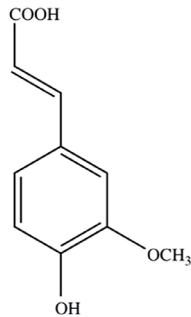


Schéma de la structure d'une paroi végétale

Figure 9 : Schéma d'une paroi végétale

Les hémicelluloses sont des polysaccharides complexes différents de la cellulose et de l'amidon. Les traits courbes du schéma sont des ponts d'acides féruliques généralement monomères ou dimères.



Acide férulique trans

Figure 10 : Acide férulique

Pour obtenir des fibres cellulosiques de qualité [5], il faut dissoudre et éliminer les lignines. Dans une des méthodes utilisées, on « cuit » le bois en présence de bisulfite (HSO_3^-) de calcium, de magnésium, de sodium ou d'ammonium (**procédé au sulfite**). Les « liqueurs sulfiteuses » obtenues contiennent de la lignine, un polymère amorphe réticulé, partiellement lié à trois alcools phénylpropénoïques : l'**alcool *p*-coumarvlique**, l'**alcool coniférylique** et l'**alcool sinapylique**.

Le procédé d'obtention de la vanilline (**procédé ex-lignine**) consiste à traiter les liqueurs sulfiteuses concentrées par l'hydroxyde de sodium ou de

calcium, à températures et pressions élevées, en présence d'oxydants et de catalyseurs, puis à extraire la vanilline formée et, finalement, la purifier par cristallisation.

Filtration

Quand la dégradation de la lignine est complète, le mélange est neutralisé par addition d'acide, puis filtré pour éliminer les matières solides. Le filtrat, une solution aqueuse, contient, entre autres, la vanilline.

Extractions

Première extraction

La vanilline est plus soluble dans le n-butanol (peu soluble dans l'eau) que dans l'eau. Une première extraction par le n-butanol, suivie de l'élimination de la phase aqueuse (phase inférieure), permet de se débarrasser de nombreuses impuretés.

Deuxième extraction

La vanilline est ensuite extraite du n-butanol en profitant du fait que sa fonction aldéhyde réagit avec l'hydrogénosulfite de sodium, une réaction caractéristique des aldéhydes (et des cétones), ce qui la transforme en un composé soluble dans l'eau. Une réacidification à l'acide sulfurique la libère de sa combinaison bisulfite et la rend à nouveau extractible par le butanol.

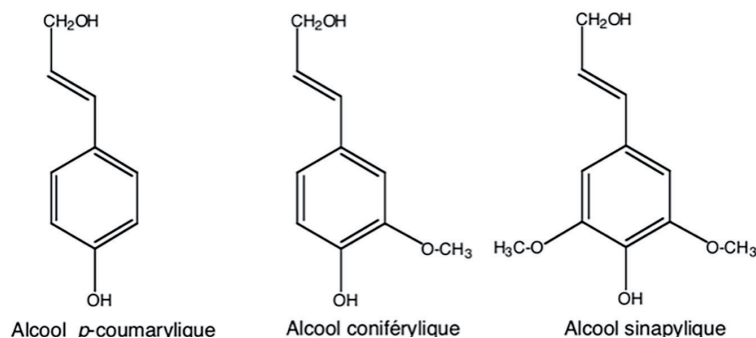


Figure 11 : Alcools phénylpropénoïques

Aperçu de la structure des lignines

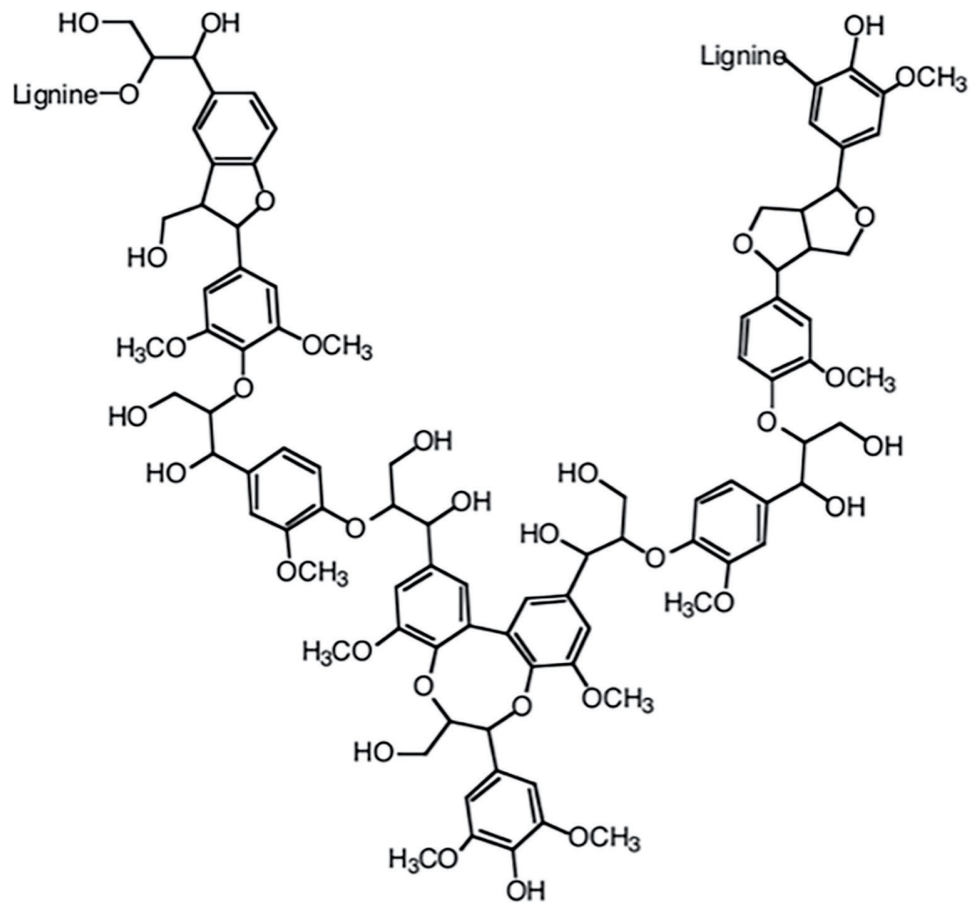


Figure 12 : Lignines

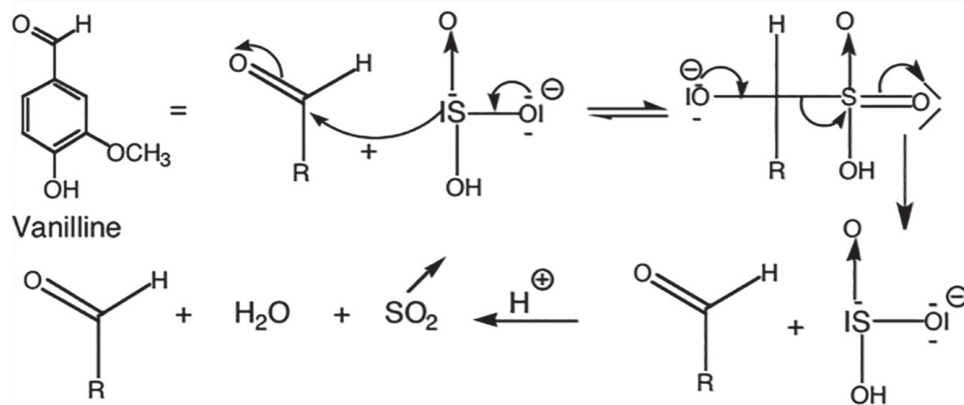


Figure 13 : Schéma de la deuxième extraction

Distillation

La vanilline peut être distillée sous vide. Elle bout à 154°C sous une pression de 10 mm de mercure.

Cristallisations

La température de fusion de la vanilline est de 81,5°C. Elle cristallise en petits cristaux si le refroidissement est rapide, et en grands cristaux lors d'un refroidissement lent.

La vanilline pure est obtenue après plusieurs cristallisations successives, nécessaires pour éliminer le contaminant majeur qu'est l'acétovanillone.

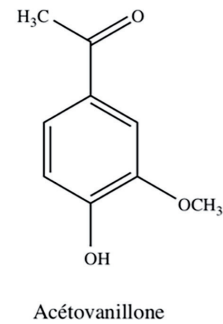


Figure 14 : Contaminant majeur de la vanilline

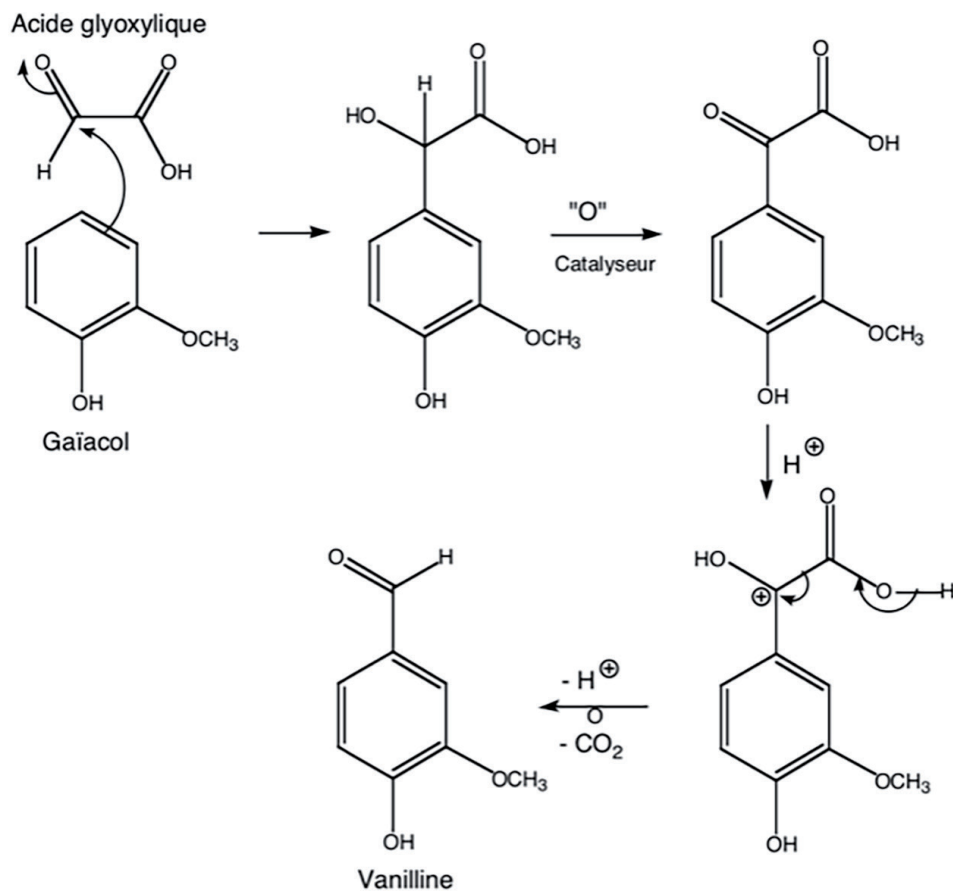


Figure 15 : Synthèse de la vanilline à partir de gaïacol

c) Synthèse à partir de gaiacol [6]

Autrefois, le gaiacol était extrait du bois de gaiac véritable (*gaiacum sanctum* et *gaiacum officinale*) provenant d'arbres d'Amérique Centrale (du genre *gaiacum*) et d'Amérique du Sud (du genre *bulnesia*). Comme ils sont protégés, car considérés comme menacés, le gaiacol est obtenu actuellement par synthèse à partir de dérivés du pétrole.

La vanilline est obtenue par la série de réactions décrite ci-dessous :

L'éthylvanilline, arôme artificiel utilisé notamment en parfumerie, est synthétisée de façon similaire.

2.2. Production de vanilline par voie biotechnologique

Extraire la vanilline des gousses de vanille n'est pas rentable, mais la forte demande en vanilline naturelle a incité les industriels à fabriquer de la vanilline au « label naturel » par d'autres voies « naturelles » : des procédés biotechnologiques mettant en œuvre des **cellules végétales** ou des **microorganismes** (champignons filamenteux, bactéries, levures). L'un des produits naturels de départ est l'acide férulique, un des composants des parois des cellules végétales.

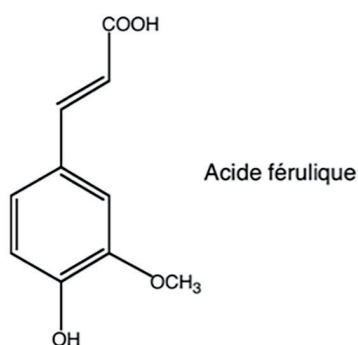


Figure 16 : Acide férulique naturel

a) Cultures végétales *in vitro*

Les cellules de vanillier ont la capacité de sécréter les composés aromatiques désirés dans leur milieu de culture, sans destruction des cellules.

Des chercheurs ont exploité cette aptitude pour produire de la vanilline. Barraclough et al. (1994) [7], par exemple, rapportent qu'ils ont mis au point un procédé permettant de transformer l'acide férulique en vanilline en utilisant des racines aériennes de *Vanilla fragrans* comme biocatalyseur et du charbon actif comme piègeur de vanilline. Au bout de 3 cycles de 5 jours, la concentration en vanilline représente 40% de celle présente dans les gousses de vanille en pleine maturité et le rapport *p*-hydroxybenzaldéhyde/vanilline obtenu est proche de celui de l'extrait de vanille isolé des gousses

b) Biotransformations microbiennes

Les **champignons filamenteux** et **certaines bactéries** ont la capacité de dégrader l'acide férulique en vanilline. Les recherches biotechnologiques ont débouché sur des procédés industriels permettant la production de vanilline, mais dans la plupart des cas, ce n'est pas encore rentable.

Voici un exemple de résultats présentés par *Falconnier et al.* [8]. (1994) et *Krings et al.* [9]. (2001). Ils ont utilisé comme champignon, la souche I-937 de l'espèce *Pycnoporus cinnabarinus* [10]. La voie de biosynthèse a été élucidée par le suivi des intermédiaires métaboliques. L'acide férulique est biotransformé en acide vanillique par β -oxydation de la chaîne propénoïque ; l'acide vanillique obtenu est réduit en vanilline. Des réactions parasites (fuites métaboliques) diminuent le rendement.

Fuite métabolique 1. Lorsque les laccases sont actives, il y a 100% de fuites. Le métabolisme de l'acide férulique en vanilline par la souche de *Pycnoporus cinnabarinus* I-937 est très perturbé par les fortes activités laccases qui s'expriment de manière aléatoire. Leur mode de reproduction complexe est responsable d'un remaniement génétique fréquent [11].

Pour remédier à cette situation, plusieurs approches sont possibles :

- une approche OGM (modification génétique) ;
- une approche par des méthodes de la génétique formelle basées sur la capacité des champignons filamenteux à fructifier en

**Métabolisme de l'acide férulique par le basidiomycète
Pycnoporus cinnabarinus**

Formation de la vanilline

Fuites métaboliques

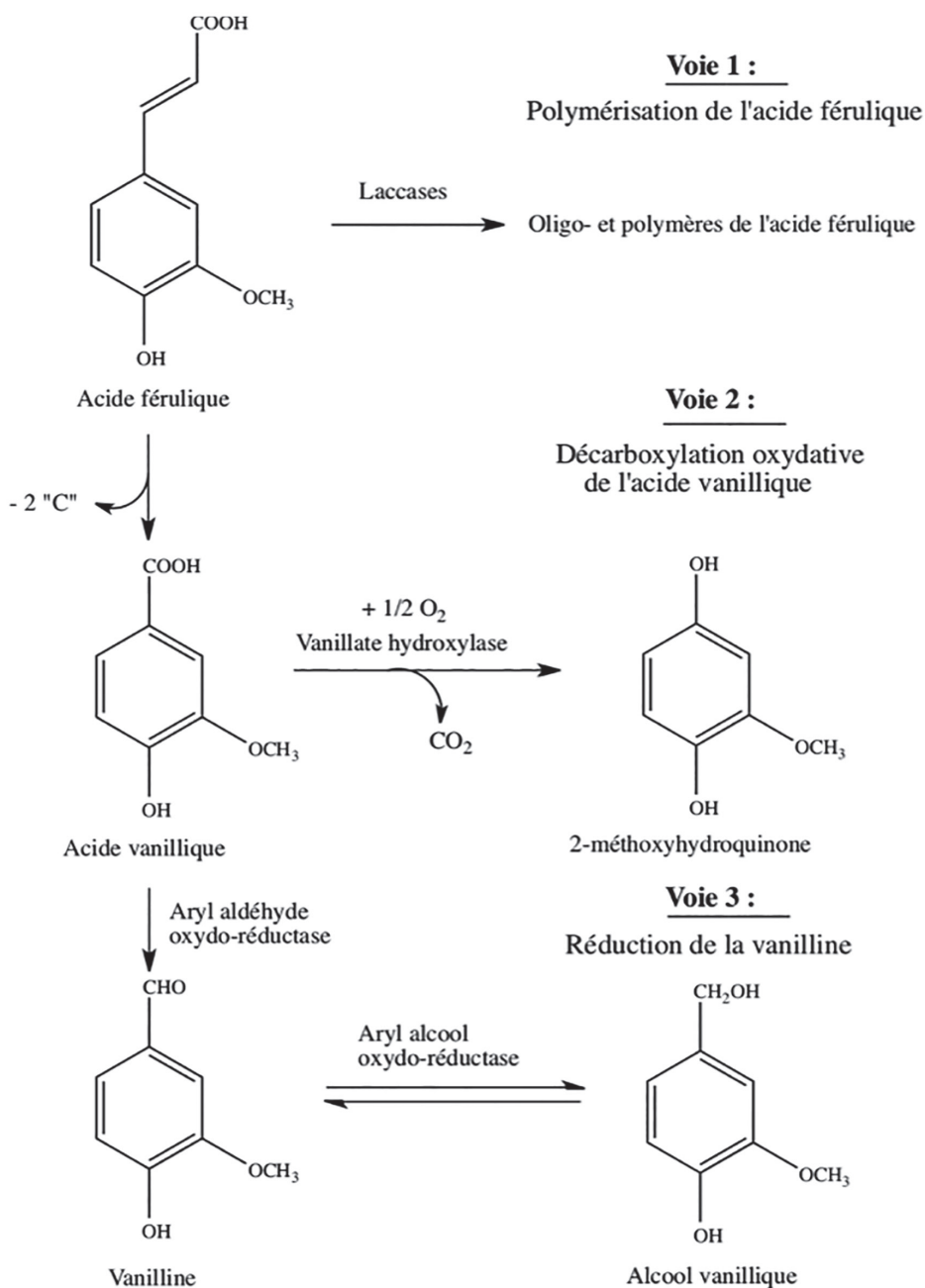


Figure 17 : Métabolisme de l'acide férulique



Figure 18 : Pycnoporus cinnabarinus

- laboratoire (sélection de lignées plus stables possédant les caractéristiques ciblées, pauvres en laccases) ;
- une association de champignons filamenteux aux propriétés de transformation complémentaires

Fuite métabolique 2. Avec la souche de *Pycnoporus cinnabarinus I-937*, il y a une fuite d'environ 18,5 %. Pour limiter la formation de méthoxyhydroquinone, on introduit le **cellobiose** qui active une enzyme (quinone oxydoréductase) qui contrebalance l'activité oxydative de la vanillate hydroxylase.

Fuite métabolique 3. Avec la souche de *Pycnoporus cinnabarinus I-937*, il y a une fuite d'environ 50 %. On ajoute une résine capable d'adsorber spécifiquement la vanilline. Cette résine a 2 effets :

- limiter l'accumulation de vanilline qui a des effets toxiques sur le métabolisme du champignon ;
 - éviter la formation d'alcool vanillique.
- Une résine performante est la résine polystyrénique fonctionnalisée XAD 2.

c) Production de vanilline naturelle à partir de coproduits agro-industriels européens riches en acide férulique

Selon la législation européenne [12], la vanilline produite par voie biotechnologique à partir de coproduits végétaux est appelée « naturelle » lorsqu'on n'utilise que des champignons filamenteux et leurs enzymes et que les températures ne dépassent pas 180°C.

L'**acide férulique** est présent dans les parois cellulaires des céréales, des betteraves, des épinards... où il forme des liens covalents (esters) avec des polysaccharides pariétaux dont la nature diffère selon la plante. Cet acide férulique se retrouve dans les coproduits agro-industriels abondants et de faible valeur marchande comme les pulpes de betteraves, résidus de l'industrie du sucre, et le son de maïs, résidu de l'amidonnerie.

Quantité d'acide férulique par kilogramme de matière sèche	
Pulpe de betteraves	Son de Maïs
5 à 10 g	Jusqu'à 55 g

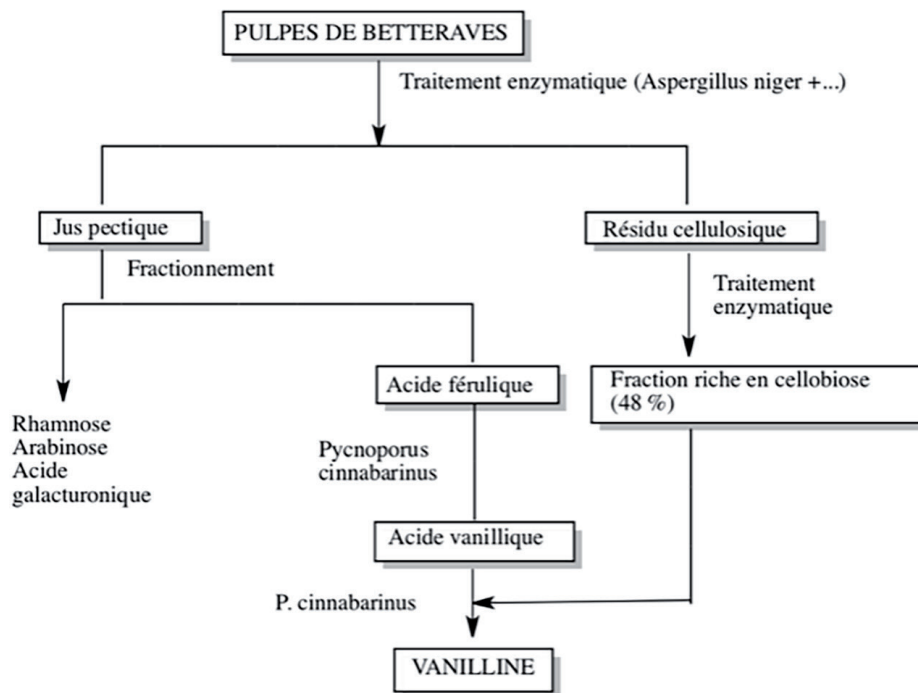


Figure 19 : Production de vanilline à partir de pulpes de betteraves

Libération de l'acide férulique à partir de la biomasse

Des études préliminaires ont montré que le champignon techniquement intéressant, *Pycnoporus cinnabarinus*, ne biotransforme l'acide férulique en vanilline que sous sa forme libre.

Du fait de leur structure complexe, le fractionnement enzymatique des composés des parois végétales nécessite des enzymes très variés, d'origine fongique, travaillant en synergie. Parmi celles-ci, les féruloyl estérases, qui libèrent l'acide férulique, sont indispensables. Une souche prometteuse de féruloyl estérases est *Aspergillus niger* I-1472. Le procédé complet, long et coûteux, permet d'obtenir environ 17 % de la quantité totale initiale d'acide férulique présent dans la biomasse [13].

Production de vanilline naturelle

La transformation enzymatique de l'acide férulique **ex-betterave** en vanilline nécessite encore plusieurs étapes. Cette vanilline a une saveur

typique de la vanilline pure, identique au naturel avec une légère note d'arôme chocolat [14]. Ce procédé est résumé dans le tableau suivant.

La vanilline **ex-maïs** peut être produite de façon similaire par un procédé combinant chaleur et enzymes. La vanilline obtenue est identique à la naturelle avec une note phénolique.

d) Extraction à partir de matières fécales de ruminants

En 2006, la scientifique japonaise Mayu Yamamoto parvient à isoler de la vanilline à partir de bouse de vache, mélange riche en lignine. Ne pouvant pas être utilisée dans l'alimentation, vu son origine, cette vanilline peut servir à fabriquer du shampoing, des chandelles odoriférantes... Cette découverte insolite lui vaut le prix *Ig Nobel* en 2007. Ce prix, que l'on prononce *Ignobel*, est décerné chaque année à dix réalisations scientifiques qui font d'abord rire, puis réfléchir. Son objectif est de célébrer une recherche créative et inhabituelle et de susciter l'intérêt du public pour la science, la médecine et la technologie [15].

3. Réglementation

Diverses directives et décrets, notamment européens, ont défini une terminologie précise pour les arômes et les additifs alimentaires dont ils font partie.

Additif alimentaire : « On entend par additif alimentaire toute substance habituellement non consommée comme aliment en soi et habituellement non utilisée comme ingrédient caractéristique dans l'alimentation, possédant ou non une valeur nutritive, et dont l'adjonction intentionnelle aux denrées alimentaires, dans un but technologique au stade de leur fabrication, transformation, préparation, traitement, conditionnement, transport ou entreposage, a pour effet, ou peut raisonnablement être estimé avoir pour effet, qu'elle devienne elle-même ou que ses dérivés deviennent, directement

ou indirectement, un composant des denrées alimentaires. »

(Décret du 18 septembre 1989).

Les législations européennes concernant les arômes employés ou destinés à être employés dans ou sur des denrées alimentaires pour leur donner une odeur et/ou un goût, ainsi que les matériaux de base utilisés pour leur production sont :

- la Directive du Conseil 88/388/CEE : JO n° L 184 du 22 juin 1988 complétée par
- la Directive de la Commission 91/71/CEE : JO n° L 42 du 15 février 1991 et précisée par
- le Décret JO n° 91-366 du 11 avril 1991.
- le Règlement (CE) n°1334 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 [16].
- le Règlement d'exécution (UE) de la Commission du 5 juillet 2023 concernant

Catégories de substances aromatisantes (Décret JO n°91-366 du 11 avril 1991)	
Terminologie	Mode d'obtention
Substance aromatisante naturelle	Substance chimiquement définie obtenue <ul style="list-style-type: none"> - soit par des procédés physiques appropriés, y compris la distillation et l'extraction au solvant, - soit par des procédés enzymatiques ou microbiologiques, à partir d'une matière d'origine végétale ou animale prise en l'état ou après sa transformation pour la consommation humaine par des procédés traditionnels de préparation des denrées alimentaires, y compris le séchage, la torréfaction et la fermentation.
Substance aromatisante identique à une substance aromatisante naturelle	Substance chimique définie qui est chimiquement identique à une substance aromatisante naturelle après avoir été obtenue par synthèse chimique ou isolée par des procédés chimiques .
Substance aromatisante artificielle	Substance chimique définie qui, ayant été obtenue par synthèse chimique, n'est pas chimiquement identique à une substance aromatisante naturelle.
Préparation aromatisante	Produit, autre qu'une substance aromatisante naturelle, concentré ou non, obtenu <ul style="list-style-type: none"> - soit par des procédés physiques appropriés, y compris la distillation et l'extraction au solvant, - soit par des procédés enzymatiques ou microbiologiques, à partir de matières d'origine végétale ou animale prises en l'état ou après leur transformation pour la consommation humaine par des procédés traditionnels de préparation des denrées alimentaires, y compris le séchage, la torréfaction et la fermentation.
Arôme de transformation	Produit obtenu par chauffage à une température n'excédant pas 180° C pendant un temps n'excédant pas 15 minutes d'un mélange d'ingrédients qui ont ou non des propriétés aromatisantes, à la condition que figurent parmi les composants du mélange au moins un ingrédient contenant de l'azote et au moins un ingrédient servant du sucre réducteur. La valeur depH atteinte pendant le traitement ne dépasse pas 8,0.

Étiquetage de l'arôme de vanille en Europe (Arômes Ingrédients Additifs, juin-juillet 2002)		
Arôme vanille correspondant	Mention de l'arôme dans la liste des ingrédients	Dénomination du produit de vente
Gousses de vanille entières ou broyées	Gousse de vanille	À la vanille ou à la vanilline
Extrait de vanille (100% en poids)	Extrait de vanille	À la vanille
Extrait de vanille (minimum 90% en poids) et 10% d'autres extraits ou de substances aromatisantes naturelles	Arôme naturel vanille ou Arôme naturel de vanille	À l'arôme naturel de vanille
Extrait de vanille (moins 90%) et d'autres extraits ou substances aromatisantes naturelles	Arôme vanille ou Arôme naturel	À l'arôme vanille ou À l'arôme naturel
Substances aromatisantes de synthèse (identiques au naturel ou artificielles)	Arôme vanille ou Arôme	Goût vanille ou Parfum vanille ou À l'arôme vanille

l'autorisation de la vanilline en tant qu'additif pour l'alimentation de toutes les espèces animales [17].

On entend par **arôme** toute préparation ou substance qui, destinée à être ajoutée à des denrées alimentaires pour leur donner une odeur, un goût, ou une odeur et un goût, entre dans l'une des six catégories définies plus loin, à l'exception des substances ayant exclusivement un goût sucré, acide ou salé. Les arômes ont donc une fonction organoleptique.

Les catégories concernant la vanille (5 des 6 catégories concernant les arômes) sont reprises dans le tableau ci-dessous [18].

Ces catégories peuvent être mélangées.

L'emploi de la dénomination « **arôme renforcé** » est autorisé pour tout produit obtenu par un mélange de préparations aromatisantes et de substances aromatisantes identiques aux naturelles, ou par un mélange de ces 2 catégories avec des substances aromatisantes naturelles. Les étiquetages doivent également suivre des règles précises.

Aux États-Unis, les règles stipulent que les arômes doivent être qualifiés de naturels ou d'artificiels. La législation européenne n'exige que l'utilisation du terme "arôme". Si la substance est naturelle,

l'étiquette indiquera "arôme naturel" ou spécifiera le type d'arôme. Si l'étiquette indique simplement "arôme", le produit est identique au naturel ou artificiel, sans aucune précision.

4. Contrôle

L'arôme vanille jouit d'un très grand marché. C'est la molécule aromatisante la plus utilisée dans l'industrie agroalimentaire. La différence de prix du produit issu de culture et de ses analogues synthétiques étant énorme, il y a des fraudes. On a mis en place des méthodes de contrôle permettant d'identifier l'origine de la vanilline présente dans le produit proposé à la vente. Ces méthodes se basent sur les rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de la vanilline qui diffèrent selon sa provenance. Le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ des végétaux est spécifique de leur mode de photosynthèse.

Par **spectrométrie de masse**, on peut distinguer la vanilline ex-mais de la vanilline ex-betterave, ex-lignine et ex-pétrole. On peut même distinguer la vanilline provenant de différentes variétés de plants de vanille. Cette méthode a été contournée pas des faussaires.

Par **résonance magnétique nucléaire**, on peut détecter les variations isotopiques ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)

et $^2D/H$) sur chaque site de la molécule et identifier son origine par comparaison avec une banque de données.

5. Application

La consommation de vanilline de synthèse est de 12 000 à 15 000 tonnes par an. En 2001, les échanges mondiaux de vanille étaient d'environ 2 300 T. Cela correspond à moins de 50 tonnes de vanilline naturelle ex-gousses de vanille si on compte qu'il y a environ 2 % de vanilline par gousse.

La qualité des gousses varie selon les pays, la nature des plants, les producteurs, les saisons et les années. Le pourcentage de vanilline par gousse de vanille commercialisée sous forme humide (% eau de 25 à 38 %) est compris entre 0,5 et 2,5 %. Le prix des gousses est très fluctuant, il peut varier de 1 à 10 en quelques mois. Le prix de la vanille a explosé au cours des années 2012-2013.

Madagascar est le principal exportateur de vanille au niveau mondial (vanille Bourbon). Sa production, qui peut atteindre 80% du marché, est dépendante des conditions météorologiques. Tous les deux ou trois ans, l'île est frappée par de violents cyclones qui dévastent les plantations de vanilliers et fragilisent la population, fort dépendante de la production de gousses. Le 27 mars 2024, le cyclone Gamane a dévasté la région obligeant plus de vingt mille personnes à être déplacées. Cela porte un coup dur aux petits agriculteurs (environ 70.000 dans la région de Sava). Tout est fait à la main : défrichage, plantation des plants d'orchidée *Vanilla Planifolia* à soutenir par des tuteurs, désherbage, pollinisation à la main de chaque fleur, le tout avec un salaire médiocre. Il faut de 4 à 5 ans pour

que les plantes atteignent leur pleine maturité. La saison de récolte dure de mai à août.

D'autres pays produisent aussi de la vanille : Tahiti, l'Indonésie, la Réunion, les Comores, l'Ouganda, l'Inde, le Mexique, la Papouasie-Nouvelle Guinée. Les saveurs sont variables selon la nature des plants et la région.

Dans le tableau suivant sont présentés quelques produits et, selon leur provenance, la taille et la qualité des gousses, leurs prix toutes taxes comprises, en janvier 2021.

L'éthylvanilline possède un pouvoir aromatique trois fois plus grand que la vanilline.

La vanilline pure extraite des gousses n'est pas commercialisée, son prix de revient étant prohibitif. De plus, son intérêt est assez faible, car ce qui plaît dans la flaveur vanille naturelle est le mélange d'arômes (plusieurs dizaines). Les producteurs de vanilline synthétique « améliorent » d'ailleurs leur produit en y mélangeant d'autres arômes pour s'approcher au plus près de la qualité organoleptique de l'arôme vanille naturel.

La vanilline, produit phare de l'industrie chimique, est fabriquée dans l'usine Syensqo (ex-Solvay) de Saint-Fons, commune française située dans le département du Rhône. En rachetant Rhodia en 2011, le groupe belge en est devenu le premier producteur mondial, mais, selon une décision prise fin janvier 2024, le dernier site français de production de vanilline devrait fermer.

Produit	Prix au kg en 2021
Gousses de Madagascar (Vanille Bourbon)	De 349 € à 620 €
Gousses de Tahiti	840 €
Gousses de la Réunion (Vanille Bleue ®)	De 1125 € à 1500 €
Vanilline de synthèse identique au naturel	De 12 € à 75 €
Ethylvanilline	De 127 € à 276 €

6. Conclusion

La production de vanille ex-vanillier est soumise à une concurrence très forte. Comme, de surcroît, elle est insuffisante face à la demande, très chère et de qualité variable, elle a conduit les industriels à rechercher de nouveaux procédés de production. Les plantations des pays producteurs, localisés essentiellement dans l'hémisphère sud, survivent grâce à l'engouement des habitants des pays occidentaux pour les **produits naturels**. Toutefois si

une **substance aromatisante** qualifiée de **naturelle** peut être produite à moindre coût par des procédés enzymatiques ou microbiologiques à partir d'une matière d'origine végétale (Décret *JO* n° 91-366 du 11 avril 1991), et que le label « produit naturel » lui est accordé, la différence s'estompe.

L'issue de secours des pays producteurs est de fournir des produits de qualité. Madagascar envisage même de définir des **grands crus**, comme pour les vins.

Références

- [1] Colonna P., *La Chimie Verte*, Londres Paris New York, Editions TEC & DOC Lavoisier 2006.
- [2] La *world company* Coca-Cola achetait plus de la moitié de la production planétaire en 2001.
- [3] <https://www.mavany.com/accueil/guide-vanille/la-vanille/culture-vanille/varietes-vanille/madagascar-exportateur-vanille/>
- [4] Les teneurs en lignine de la biomasse vont de 5 à près de 30 % de la matière sèche.
- [5] La cellulose est un polymère linéaire de 2000 à plus de 15 000 unités de D-glucopyranose unies par des liaisons glycosidiques $\beta(1-4)$.
- [6] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ga%C3%AFacol>
- [7] Barraclough AJ, Cheetham PSJ, Wescott RJ (1994) Production of vanillin. *International Patent* W094/13614.
- [8] Falconnier B, Lapiere C, Lesage-Meesen L, Yonnet G, Brunerie P, Colonna-Ceccaldi B, Corrieu G, Asther M (1994), Vanillin as a product of ferulic acid biotransformation by the white-rot fungus *Pycnoporus cinnabarinus* I-937 : identification of metabolic pathways. *J. Biotechnol*, **37** : 123-132.
- [9] Krings U, Pilawa S, Theobald C, Berger RG (2001). *J. Biotechnol*, **85** : 305-314.
- [10] La souche I-937 de l'espèce *Pycnoporus cinnabarinus* bénéficie du label « food-grade ».
- [11] <https://patents.google.com/patent/EP0781345A1/fr>
- [12] EC directive 88/388, JO n° L.184, 22 juin 1988.
- [13] <https://patents.google.com/patent/WO2000061721A1/fr>
- [14] Lesage-Meessen L, Stentelaire C, Lomascolo A, Couteau D, Asther Mi, Moukha S, Record E, Sigoillot JC, Asther M (1999). Fungal transformation of ferulic acid from sugar-beet pulp to natural vanillin. *J Sci Food Agric*, **79** : 487-490.
- [15] <https://www.hosp.ncgm.go.jp/en/aboutus/history/120/index.html>
- [16] <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:354:0034:0050:fr:PDF>
- [17] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=OJ:L:2023:171:FULL>
- [18] https://www.economie.gouv.fr/files/directions_services/dgcerf/manifestations/colloques/aromes_alimentaires/04_maignet.pdf
- [19] <https://france3-regions.francetvinfo.fr/auvergne-rhone-alpes/rhone/lyon/fin-de-la-production-de-vanilline-a-saint-fons-pres-de-50-emplois-menaces-2924316.html>