

**Seulement pour usage personnel**

**SCIENCE ALIMENTAIRE**

**AROMES ET COLORANTS**

**Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne**

**Dr Ing. Antoine Audrin, Dr Jürg Löliger et Prof. Dr Ing. Werner Bauer**

# AROMES ET COLORANTS

## TABLE DES MATIERES

<b>I. CHIMIE DES AROMES</b> .....	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
1.1. Définition des expressions .....	1
1.2. "Impact compounds" d'arômes naturels.....	1
1.3. Seuil de perception .....	2
1.4. Défaut d'arôme .....	3
<b>2. ANALYSE</b> .....	<b>3</b>
2.1. Isolation.....	3
2.1.1. <i>Distillation, extraction</i> .....	5
2.1.2. <i>Extraction par gaz</i> .....	6
2.1.3. <i>Analyse "headspace"</i> .....	7
2.2. Séparation.....	9
2.2.1. <i>Structures chimiques</i> .....	9
2.2.2. <i>Analyse chirosécificque</i> .....	9
2.2.3. <i>Importance de l'analyse sensorielle</i> .....	11
2.2.4. <i>Le calcul des valeurs d'arômes</i> .....	11
2.2.5. <i>Extrait d'arôme - analyse de dilution</i> .....	11
<b>3. AROMES ISOLES</b> .....	<b>13</b>
3.1. Réactions non enzymatiques .....	14
3.1.1. <i>Substances carbonyliques</i> .....	14
3.1.2. <i>Pyranones</i> .....	14
3.1.3. <i>Furanone</i> .....	15
3.1.4. <i>Thiole, thioéther, di- et trisulfure</i> .....	18
3.1.5. <i>Thiophènes</i> .....	20
3.1.6. <i>Thiazoles</i> .....	21
3.1.7. <i>Pyrrols, pyridins</i> .....	23
3.1.8. <i>Pyrazines</i> .....	26
3.1.9. <i>Phénols</i> .....	27
3.2. Réactions enzymatiques .....	29
3.2.1. <i>Substances carbonyles, alcools</i> .....	29
3.2.2. <i>Hydrocarbures, ester</i> .....	31
3.2.3. <i>Lactons</i> .....	35
3.2.4. <i>Terpènes</i> .....	38
3.2.5. <i>Substances soufrées volatiles</i> .....	41
3.2.6. <i>Pyrazines</i> .....	42
<b>4. INTERACTIONS AVEC D'AUTRES SUBSTANCES</b> .....	<b>42</b>
4.1. Lipides.....	42

4.2. Protéines, polysaccharides .....	44
<b>5. AROMATISATION DE PRODUITS ALIMENTAIRES.....</b>	<b>46</b>
5.1. Matières premières pour des essences .....	47
5.1.1. Huiles essentielles.....	47
5.1.2. Extraits .....	47
5.1.3. Distillats .....	47
5.1.4. Arômes microbiens.....	48
5.1.5. Arômes synthétiques, "identiques à la nature" .....	48
5.1.6. Arômes artificiels .....	49
5.2. Essences .....	49
5.3. Arômes provenant de précurseurs.....	50
5.4. Stabilité des arômes .....	50
5.5. Micro-encapsulation des arômes .....	51
<b>6. RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET AROME .....</b>	<b>51</b>
6.1. Généralités.....	51
6.2. Eléments structuraux importants .....	51
6.2.1. Géométrie moléculaire .....	52
6.2.2. Groupes fonctionnels .....	54
6.2.3. Chiralité .....	56
6.3. Certaines modalités respectivement qualités.....	56
6.3.1. Composés ambrés .....	56
6.3.2. Composés "caramel" .....	56
6.3.3. Composés "grillés" .....	56
6.4. Perspectives .....	57
<b>II. LES AROMES ALIMENTAIRES .....</b>	<b>59</b>
<b>1. POURQUOI UTILISE-T-ON DES ARÔMES ? .....</b>	<b>59</b>
<b>2. LA COMPOSITION AROMATIQUE: DES AROMATES AUX ARÔMES .....</b>	<b>59</b>
<b>3. LES SUBSTANCES AROMATIQUES : MÉTHODES D'OBTENTION .....</b>	<b>61</b>
3.1. Naturelles.....	62
3.1.1. L'extraction ou technologie par dissolution.....	62
3.1.2. L'extraction au dioxyde de carbone CO <sub>2</sub> .....	65
3.1.3. La distillation.....	68
3.1.4. L'expression et la concentration .....	70
3.2. Identiques au naturel .....	70
3.2.1. Arômes de transformation .....	70
3.2.2. Arômes de fumée .....	72
3.2.3. Substances de synthèse ou d'hemi-synthèse .....	73
3.3. Artificielles.....	73

3.4. Biotechnologies.....	73
3.4.1. Fermentation .....	75
3.4.2. Transformations enzymatiques.....	75
3.4.3. Cultures de cellules végétales.....	76
<b>4. COMPOSITION DES ARÔMES .....</b>	<b>76</b>
<b>5. LES AROMES ET LEUR PERCEPTION PAR LES CONSOMMATEURS .....</b>	<b>77</b>
5.1. La législation des arômes .....	78
5.2. L'étiquetage: directives européennes .....	78
5.3. Les taux de consommation (CR) .....	78
<b>6. LE CONTROLE DE QUALITE .....</b>	<b>80</b>
<b>III. LES PIGMENTS .....</b>	<b>81</b>
<b>1. STABILITE DES PIGMENTS DANS LES PRODUITS ALIMENTAIRES .....</b>	<b>81</b>
1.1. Réactions enzymatiques.....	81
1.1.1. Réactions de brunissement.....	81
1.1.2. Décoloration enzymatique .....	82
1.1.3. Les solutions .....	83
1.2. Les réactions non enzymatiques.....	84
1.2.1. La réaction de MAILLARD.....	85
1.2.2. Dégradation de l'acide ascorbique .....	85
1.2.3. Les facteurs influençants les réactions non enzymatiques.....	86
1.2.4. Les solutions .....	87
1.3. Conclusion .....	88
<b>2. UTILISATION DE COLORANTS NATURELS .....</b>	<b>89</b>
2.1. Pourquoi utilise-t-on des colorants?.....	89
2.2. Les principaux colorants naturels.....	90
2.2.1. Les Flavonoïdes.....	90
2.2.2. Les Caroténoïdes.....	90
2.2.3. Les Mélanoïdines: le caramel.....	91
2.2.4. Les Porphyrines: la chlorophylle.....	92
2.2.5. Les Bétalines.....	93
2.2.6. Les Quinoïdes .....	94
2.2.7. Autres colorants naturels.....	94
<b>IV. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>95</b>

# AROMES ET COLORANTS

## I. CHIMIE DES AROMES

### 1. INTRODUCTION

#### 1.1. Définition des expressions

Lors de la consommation d'un aliment, on reçoit une information d'ensemble des sensations enregistrées aux niveaux gustatif, olfactif et tactile. [En allemand, cette information est désignée par le concept "Geschmack", en anglais par "Flavour".]

D'une manière générale, les substances gustatives ne sont pas volatiles à la température ambiante. De ce fait, elles sont uniquement perceptibles par les papilles gustatives. En tant que substances gustatives, les combinaisons acides, sucrées, amères et salées sont très importantes et seront traitées dans différents chapitres.

Les arômes sont des combinaisons volatiles, perceptibles par conséquent par le sens olfactif. Ils atteignent les papilles réceptrices par aspiration par le nez (perception nasale) et, après avoir été libérés lors de la mastication, par le gosier (perception rétro-nasale). L'expression "arôme", tout comme l'expression "substances gustatives", est utilisée sans jugement de valeur car la même combinaison peut, dans un aliment, participer à la formation d'odeurs et de goûts typiques, et dans un autre contribuer à un défaut d'odeur ou de goût (off-flavour).

#### 1.2. "Impact compounds" d'arômes naturels

La quantité de substances volatiles dans un aliment est minime (env. 10 - 50 mg/kg). Par contre, elle se compose en général d'une multitude de composantes. En particulier, les denrées alimentaires produites uniquement par des procédés thermiques (par exemple le café) ou en combinaison avec une fermentation (par exemple le pain, la bière, le cacao, le thé) contiennent bien plus de 500 substances volatiles. La diversité des volatiles est également très grande dans les fruits et légumes.

Toutes les substances volatiles connues sont publiées, classées d'après les aliments et les sortes de substances, sous forme de tableau dans un ouvrage constamment actualisé (*Maarse, H., Visscher, C.A.*, 1990). L'édition 1990 contient au total 6200 substances dans plus de 300 produits alimentaires.

**Tableau 1** Exemples de "character impact compounds"

Substance	Arôme	Produit
2-trans,4-cis-Decadien-aide-éthylester	poire	poires
Benzaldehyd	amande amère	amandes, cerises, prunes
Neral/Geraniol	citron	citron
1-(p-hydroxyphényl)-3-butanon (cétone de framboise)	framboise	framboises
(R)-(-)-1-Octen-3-ol	champignon	champignons, camembert
2-trans,6-cis-Nonadienal	concombre	concombre
Geosmin	terreux	carotte rouge
trans-5-méthyl-2-hept-4-en-2-ol (Filberton)	noisette	noisettes
4-Hydroxy-2,5-diméthyl-3(2H)-furanon	caramélisé	pâtisserie, bière, café
2-Acétyle-1-pyrrolin	grillé	croûte du pain blanc

Parmi les substances volatiles, seul un nombre limité a une importance pour l'arôme. Entrent d'abord en ligne de compte en tant qu'arômes les substances dont la concentration dans l'aliment est supérieure aux seuils de perception d'arômes et de substances gustatives.

Parmi les arômes, il faut relever avant tout les substances qui caractérisent l'arôme typique d'un aliment ("*character impact compound*"); le tab. 1 montre des exemples. D'autre part, les substances provoquant des degrés d'arômes importants dans des profils d'arômes complexes sont très intéressantes (par ex. "goût de noisette" pour les noisettes ou "grillé" pour le pain blanc ; cf. tab. 1).

La distinction des arômes parmi les autres substances volatiles a progressé différemment d'un produit à l'autre. Le paragraphe "arômes" des chapitres respectifs indique l'état actuel.

### 1.3. Seuil de perception

La concentration d'une substance juste suffisante pour percevoir son arôme est appelée seuil d'arôme (seuil de "reconnaissance"). Le seuil de perception se situe au-dessous, c.à.d. là où la concentration rend la substance déjà perceptible, mais où la qualité d'arôme n'est pas encore clairement définissable.

Le seuil de perception permet de comparer l'activité de l'arôme des substances. Le tableau 2 montre en quelques exemples les grandes différences pouvant exister entre les différents arômes, s'appliquant à une zone de concentration de plusieurs puissances de dix.

Le nootkaton, un important arôme du pamplemousse, met en évidence des énantiomères pouvant se différencier fortement dans l'intensité de l'arôme.

Le seuil de perception d'un arôme dépend entre autres de sa pression de vapeur, qui change selon la température et le milieu (cf. tab. 3). Mais il dépend également de la méthode de définition et de la composition du groupe de dégustation. Pour cette raison, les valeurs-seuil indiquées dans la littérature diffèrent très souvent.

**Tableau 2** Seuils d'arômes de quelques arômes dans l'eau (20°C)

Substance	Seuil de valeur (mg/l)	Substance	Seuil de valeur (mg/l)
Ethanol	100	Hexanal	0,045
Maltol	35	2-Phenylethanal	0,004
Furfural	3,0	2-Methylpropanal	0,001
Hexanol	2,5	Ethylbutyrat	0,001
Benzaldéhyde	0,35	(+)-Nootkaton	0,001
Acide butyrique	0,2	(-)-Nootkaton	1,0
Vanilline	0,02	Fiberton	0,00005
Cétone de framboise	0,01	Methylthiol	0,00002
Limonène	0,01	2-Isobutyl-3-methoxypyrazine	0,000002
Linalol	0,006	1-p-Menthen-8-thiol	0,00000002

**Tableau 3** Comparaison des valeurs<sup>a</sup> de seuils de perception dans l'eau et la bière

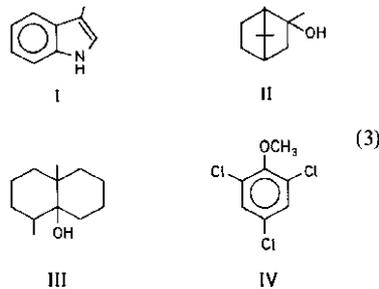
substance	Seuil (mg/kg) dans	
	l'eau	la bière
n-Butanol	0.5	200
	0.25	70
	0.00033	0.05
	0.00008	0.00011

<sup>a</sup>arôme et sensation gustative

## 1.2. Défaut d'arôme

Un défaut d'arôme ("off-flavour") peut apparaître, soit par un arôme étranger ne se trouvant habituellement pas dans l'aliment concerné, soit par la perte de l'"impact compounds", ou encore par des modifications de la concentration de certaines substances aromatiques.

La fig. 3 dresse un tableau des causes possibles de défauts d'arôme. Lors d'une contamination aromatique, survenue dans l'aliment par l'air ou par l'eau et qui s'y est enrichie, la découverte de l'origine peut être très difficile si le seuil de concentration à la perception de l'arôme a été dépassé seulement lors de l'enrichissement. Le tableau 4 montre quelques exemples de défauts d'arôme pouvant se produire lors de la fabrication et du stockage de denrées alimentaires.



Les substances suivantes proviennent du métabolisme de micro-organismes et ont été identifiées dans plusieurs aliments comme cause de défauts d'arôme: Skatol (I; fécale, 10  $\mu\text{g}/\text{kg}^*$ ), 2-Methylisoborneol (II; terreux-moisi, 0,03  $\mu\text{g}/\text{kg}^*$ ) et Geosmin (III; terreux, 0,01  $\mu\text{g}/\text{kg}^*$ ).

\* = seuil de perception

Lors de la dégradation microbienne du pentachlorophénol utilisé en tant que fongicide, il résulte entre autres 2,4,6-trichloroanisole (IV). Ceci provoque, à un seuil très bas ( $3 \times 10^{-5}$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ , eau) des défauts d'arôme, rappelant la moisissure.

Jusqu'à un certain degré, les arômes indésirables sont couverts par des arômes typiques. Le seuil à partir duquel un défaut d'arôme est remarqué peut de ce fait sensiblement augmenter dans un aliment par rapport aux valeurs trouvées dans l'eau (par ex. dans les fruits secs à 0,2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  2,4,6-trichloroanisole).

## 2. ANALYSE

Les arômes sont des substances parfois très réactives, provenant de classes très différentes et apparaissant dans l'aliment sous forme de très faibles, mais différentes concentrations. Les difficultés de l'analyse d'arômes qualitative et quantitative reposent sur ces indices et sur le fait que tant la définition de la structure chimique que les particularités sensorielles sont nécessaires à la caractérisation d'un arôme. Les résultats des analyses d'arôme sont une condition préalable au développement de méthodes objectives dans la technologie des denrées alimentaires, qui permettent de contrôler la qualité de l'arôme des matières premières et des produits ou de reconnaître des changements d'arôme lors du procédé appliqué. Des recherches appropriées sur les aliments augmentent les possibilités de l'aromatization avec des arômes naturels identiques.

Pour la surveillance du marché des denrées alimentaires, des données concernant la teneur naturelle en arôme d'un aliment forment la base de l'identification d'une aromatisation frauduleuse.

### 2.1. Isolation

La quantité du produit de départ doit être choisie pour que les arômes en très faibles concentrations soient également pris en considération (gamme de concentration:  $\mu\text{g}/\text{kg}$  jusqu'à  $\text{ng}/\text{kg}$ ), eux qui pourtant contribuent considérablement à l'arôme à cause du seuil d'arôme très faible. Les substances volatiles devraient être séparées de l'aliment par les différents procédés possibles, car chaque technique a des défauts qui peuvent conduire à des changements quantitatifs du spectre d'arôme saisi (tab. 5).

Des difficultés particulières apparaissent pour des aliments qui contiennent des enzymes actives changeant l'arôme; par ex. lors du broyage de fruits et légumes, des hydrolases dissocient les esters

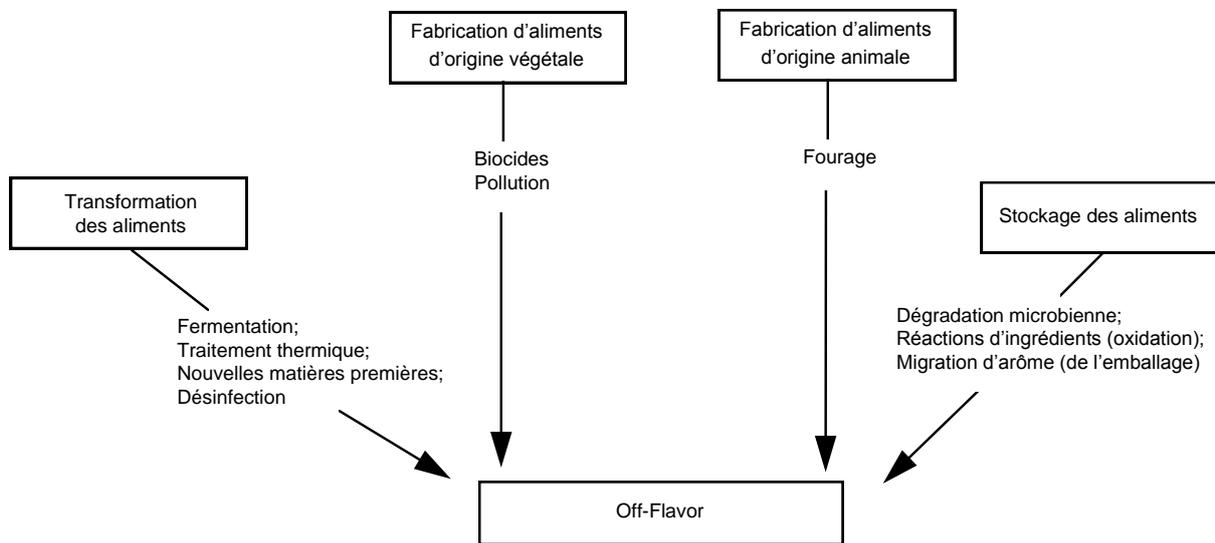
et des lipoxygénases créent, en combinaison des hydroperoxyd-liases, de nouveaux arômes. Par l'adjonction d'inhibiteurs ou par un retraitement très rapide de l'échantillon, on essaie de limiter de telles altérations. L'addition de méthanol ou d'éthanol pour empêcher des réactions enzymatiques est utile dans quelques cas, mais peut également provoquer un changement d'arôme par la formation d'esters et d'acétals d'acides, respectivement d'aldéhydes

A des pH bas, tels qu'ils apparaissent dans les fruits, des réactions non enzymatiques 4-7, comme indiqué dans le tableau 6, peuvent notamment compromettre l'isolation d'arômes indiquée par la formation d'artefact. Lors de la concentration d'isolats provenant d'aliments chauffés, particulièrement la viande, il n'est pas à exclure que les substances réactives, comme par ex. thiole, amine et aldéhyde, soient enrichies à un point tel qu'elles se condensent en des arômes hétérocycliques (réaction 8 du tableau 6).

Lors de l'isolation, il faut également tenir compte de la liaison différemment fortes d'arômes aux composantes non volatiles d'un produit alimentaire.

Les arômes présents dans l'espace au-dessus d'un aliment peuvent être saisis avec ménagement par

**Figure 3** Causes d'apparition de défauts d'arômes



**Tableau 4** Défauts d'arômes dans les produits alimentaires

Produits alimentaires	Défauts d'arôme	Causes
Lait	goût lumière du soleil	photo-oxydation (riboflavine réagit comme sensibilisateur) de methionin → methional
Lait en poudre	haricot	teneur O <sub>3</sub> dans l'air trop élevé: ozonolyse de 8,15- et 9,15-acide isolinoléique → 6-trans-nonanal
Lait en poudre	colle	dégradation de tryptophan à o-aminoacétophénone
Graisse dans lait	métallique	auto-oxydation pentan et hexan de l'acide gras → octa-1, cis-5-dien-3-on
Produits laitiers	malt	défaut de fermentation par streptococcus lactis var. maltigenes; formation de phénylacétaldéhyde et 2-phényléthanol de phénylalanine
Mouton	aigre-doux	4-methyloctanoic acide, 4-methylnonanoic acide
Petits pois congelés	foin	aldéhydes saturés et non saturés, octa-3,5-dien-2-on, 3-alcyl-2-methoxy-pyrazine, hexanal
Bière	goût lumière du soleil	photolyse de humulon; réaction d'un produit de dégradation avec H <sub>2</sub> S à 3-methyl-2-buten-1-thiol
Bière	note phénolique	défaut de fermentation: décarboxylation de l'acide hydro-cinnamique par <i>hafnia protea</i>

une analyse *headspace*. Mais les quantités de substances ainsi isolées sont tellement petites que d'importants arômes présents en concentrations très faibles dans l'aliment ne donnent, après la séparation chromatographique de l'échantillon, aucun signal de détection; on peut seulement les détecter en "sniffant" le gaz vecteur. L'exemple des arômes de la croûte de pain blanc montre clairement cette différence de sensibilité de détection (fig. 4). Le chromatogramme gazeux n'indique en particulier pas les arômes 2-acétyl-1-pyrrolin et 2-éthyl-3,5-diméthylpyrazin, qui sont très importants pour l'arôme à cause du facteur FD élevé du chromatogramme FD (définition FD: voir plus loin). Ces arômes peuvent uniquement être identifiés après avoir été enrichis à partir d'une quantité relativement élevée du produit alimentaire.

### 2.1.1. Distillation, extraction

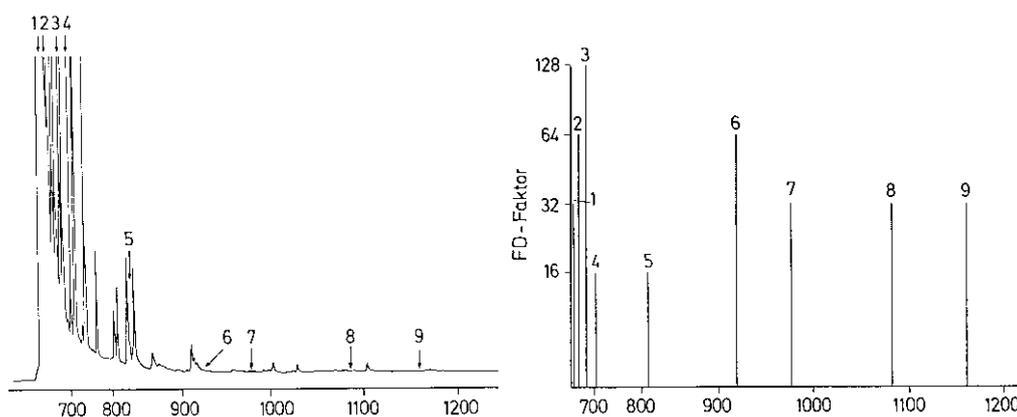
Dans les aliments aqueux-liquides, les arômes volatiles sont distillés sous vide avec une partie de l'eau, des substances très volatiles sont captées dans des récipients ayant subi un refroidissement intensif. Les substances organiques contenues dans le distillat sont séparées de l'eau et pré-fractionnées par extraction ou par absorption dans une matrice hydrophobe et par une chromatographie *reversed-phase*.

La distillation et l'extraction peuvent être effectuées simultanément avec l'appareillage mis au point par Likens-Nickerson (fig. 5). Des essais avec différentes classes de substances ont donné de bons rendements avec les homologues C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> (tab. 5). La séparation de substances polaires, facilement solubles dans l'eau, est incomplète; par ex., les homologues à faible poids moléculaire dans les

**Tableau 6** Changements d'arômes, pouvant intervenir pendant l'isolation de substances volatiles

Réaction
<i>Enzymatique:</i>
1. Hydrolyse par estérases
2. Fragmentation oxydative d'acides gras insaturés
3. Hydrogénation d'aldéhydes
<i>Non enzymatique:</i>
4. Hydrolyse de glycosides
5. Lactones des hydroxy-acides
6. Cyclisation de di-, tri- et polyols
7. Déshydratation des alcools allyliques tertiaires
8. Réactions de thioles, d'amines et d'aldéhydes dans des concentrés arômes

**Figure 4** Analyse *headspace* d'arômes de la croûte de pain blanc A, chromatogramme en phase gazeuse capillaire (les flèches indiquent la position des substances aromatiques). B FD-chromatogramme. Arômes: 1 2-méthylpropanal, 2 diacetyl, 3 3-méthylbutanal, 4 2,3-pentandion, 5 acide butyrique, 6 2-acétyl-1-pyrrolin, 7 1-octen-3-on, 8 2-éthyl-3,5-diméthylpyrazin, 9 (E)-2-nonenal.



classes de substances indiquées dans le tableau 5 ou les 3(2H)-furanones indiquées dans le tab. 16. Toutefois la volatilité baisse également en dessus de  $M_r = 150$  avec un poids moléculaire montant, de sorte que le rendement de tels arômes diminue fortement.

Afin de faciliter la concentration consécutive des arômes, des solvants à point d'ébullition bas sont généralement utilisés pour une distillation/extraction simultanée. Le procédé est de ce fait effectué sous pression normale ou sous une légère dépression. La charge thermique ainsi subie par le produit alimentaire peut provoquer des réactions (exemples dans le tab. 6) modifiant la composition des arômes. L'exemple du tab. 7 montre dans quelle mesure certains arômes sont libérés lors d'une distillation/extraction simultanée de glycosides.

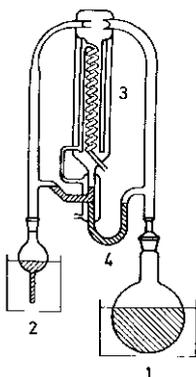
Lors de la distillation d'huiles ou de graisses (fig. 6), les substances volatiles sont concentrées par le manque d'eau dans les récipients réfrigérés.

Les arômes distillés sont récupérés dans un solvant légèrement volatile et la solution sera concentrée avec précaution, afin d'éviter la formation d'artefacts (tableau 6). La concordance de l'arôme avec le produit de départ est contrôlée dans un aliquote rétro dilué de l'échantillon.

### 2.1.2. Extraction par gaz

A partir d'échantillons solides ou liquides, les substances volatiles peuvent être extraites avec un gaz inerte (par ex.  $N_2$ , He) et concentrées par absorption sur un granulé de matière synthétique poreux (Tenax GC, Porapak Q, Chromosorb 105). La désorption pour l'extraction d'un concentré sans eau sera échelonnée, étant donné que l'eau n'est que légèrement retardée par les polymères (tableau 8). A basse température, l'eau est refoulée des polymères, alors qu'à température élevée, les autres substances volatiles sortent avec un gaz vecteur et peuvent être condensées dans un récipient réfrigéré qui peut être connecté, par exemple, à un chromatographe gazeux.

**Figure 5** Appareillage selon *Likens et Nickerson* pour la distillation et l'extraction simultanée de substances volatiles. 1 ballon avec l'échantillon aqueux et bain chauffant, 2 ballon avec solvant (par ex. pentane) et bain chauffant, 3 condensateur, 4 séparation du condensât dans l'extrait (phase supérieure) et l'eau.



**Tableau 7** Comparaison de distillats sous vacuum (I) avec distillation/extraction simultanée (II) lors de l'isolation d'arômes du jus de cerises.

Arômes	I <sup>a</sup>	II <sup>a</sup>
Benzaldéhyde	202	5260
Linalol	1,1	188

<sup>a</sup> Indications en  $\mu\text{g/l}$ ; il a été tenu compte des pertes résultant de l'isolation des arômes

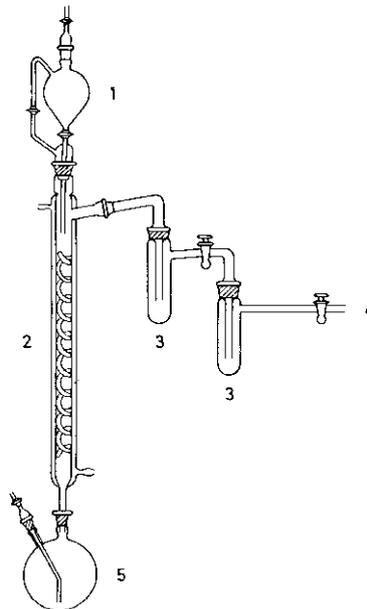
### 2.1.3. Analyse "headspace"

Le déroulement d'une analyse headspace est simple: l'aliment est tempéré dans un récipient couvert jusqu'à ce que les substances volatiles atteignent leur concentration d'équilibre en phase gazeuse. Un certain volume de l'espace de vapeur situé au-dessus de l'aliment est aspiré à l'aide d'une seringue et injecté sur une colonne à fractionner appropriée pour l'analyse chromatographique gazeuse (analyse *headspace* statique). Etant donné que la concentration d'eau et un volume d'échantillon trop important diminuent considérablement la capacité de fractionnement du chromatographe en phase gazeuse, seules les substances volatiles importantes seront saisies, bien qu'en règle générale elles n'aient que peu d'influence sur l'arôme.

Une augmentation de la sensibilité est possible si les substances volatiles sont extraites à l'aide d'un gaz, comme expliqué dans le paragraphe précédent, et enrichies par absorption à un polymère (analyse *headspace* dynamique). Il est toutefois très difficile d'obtenir un échantillon, dont la composition correspond à la capacité de concentration originelle des substances volatiles au-dessus de l'aliment. Un essai type (fig. 7) montre les problèmes: les échantillons (e) et (f), récupérés par absorption sur les différents polymères, diffèrent entre eux et également de l'échantillon (b) obtenu par l'analyse headspace directe. La concordance peut toutefois être améliorée par la variation de l'extraction par gaz (quantité de gaz vecteur, temps).

Une comparaison des échantillons (a) et (g) dans la fig. 7 montre que le résultat des extraits de distillation / extraction reproduit relativement bien la composition de la solution de départ, abstraction faite de l'éthanol.

**Figure 6** Appareillage pour l'isolation de substances volatiles de graisses, d'huiles ou de solvants au point d'ébullition élevé (selon C. Weurman, 1969). 1 échantillon, 2 tube en verre avec manteau chauffant (40-60°C) et avec une spirale rotative pour la dispersion de l'échantillon sur une plus grande surface, 3 supports réfrigérés avec de l'azote liquide ou de l'acétone/carboglace, 4 vers la pompe de vide 5 support de l'échantillon libéré par les substances volatiles.

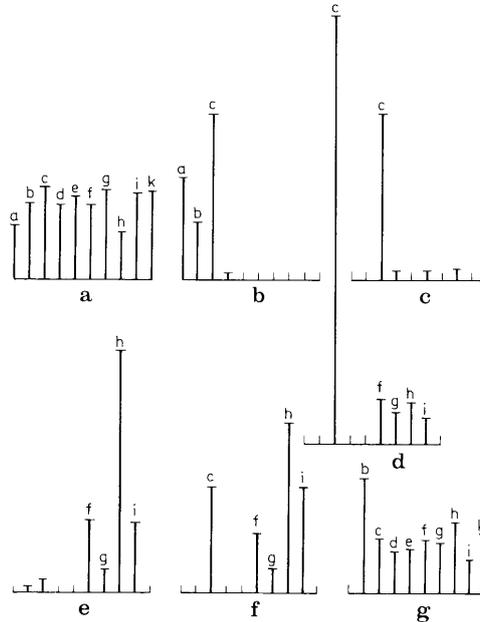


**Tableau 8** Temps de rétention relatif ( $t_{rel}$ ) de quelques substances lors de la chromatographie en phases gazeuses sur du porapak Q (styrol-divinylbenzol-polymerisé) (T:55°C).

Substance	$t_{rel}$	Substance	$t_{rel}$
Eau	1,0	Ethylthiole	20,2
Méthanol	2,3	Dimethylsulfure	19,8
Ethanol	8,1	Ethylester d'acide formique	6,0
Propanal	15,8		
Méthylthiole	2,6		

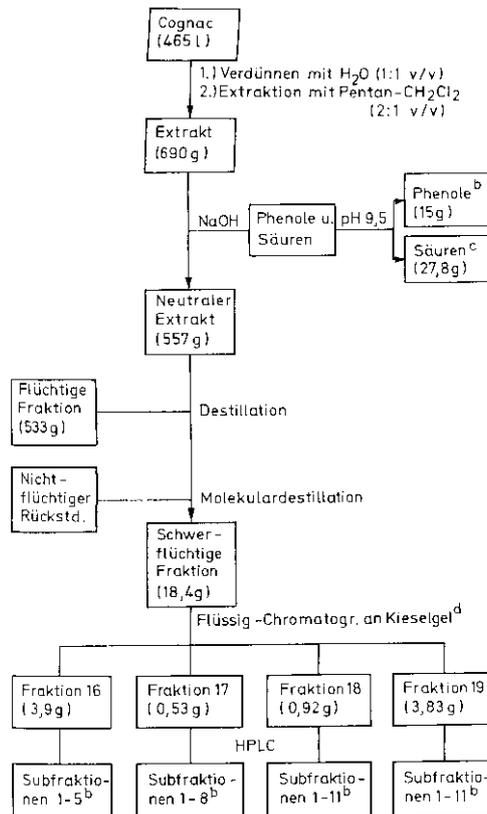
**Figure 7** Comparaison de méthodes appliquées pour l'isolation d'arômes.

**a** solution de départ: a ethanol, b 2-Pentanon, c heptane, d pentanol, e hexanol, f hexylester d'acide formique, g 2-Octanon, h d-limonène, i heptylester d'acide acétique, k  $\gamma$ -heptalacton; **b** analyse "headspace" de **a**; **c** de **a** 10  $\mu$ l sont dilués dans 100 ml d'eau, ensuite l'analyse "headspace"; **d** comme **c**, mais saturé à 80 % avec du NaCl; **e** comme **c**, élution avec N<sub>2</sub> dans du Porapak Y; **f** comme **c**, élution avec N<sub>2</sub> dans du Tenx GC; **g** comme **e**, distillation/extraction.



**Figure 8** Substances<sup>a</sup> volatiles d'un cognac

- a L'analyse se limite aux fractions, qui contribuent fortement à l'arôme
- b Résultat de l'analyse GC/MS: 18 acétals, 59 alcools, 28 aldéhydes, 70 esters, 35 cétones, 3 lactons, 8 phénols et 44 autres substances.
- c Résultat de l'analyse GC-MS des acides comme méthyles ter: 27 substances.
- d Parmi les 22 fractions, quatre ont par la suite été séparées par chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC)



## 2.2. Séparation

Si le concentré d'arômes contient des phénols, des acides ou des bases, il faut effectuer leur séparation par extraction avec de l'alcali, resp. des acides et par une analyse séparée.

Le concentré d'arômes neutre contient généralement une quantité d'autres composantes; il est impossible de séparer toutes les substances, même avec la chromatographie gazeuse à capillaire à haute résolution. Des pré-séparations sont indispensables, et peuvent s'effectuer par distillation fractionnée ou par chromatographie préparative en phase gazeuse ou en phase liquide à haute pression. L'exemple de la figure 8, l'analyse d'un arôme "cognac", montre la marche à suivre.

### 2.2.1. Structures chimiques

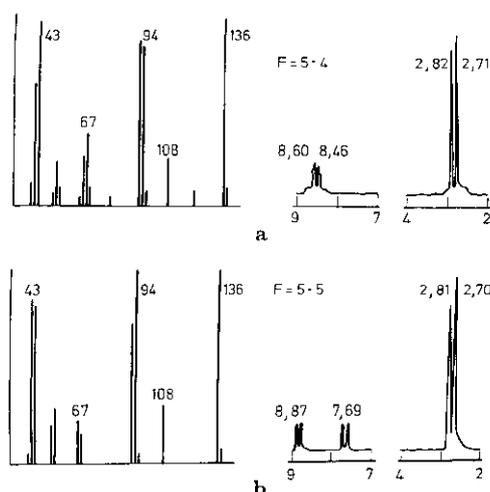
De prime abord, les analyses par spectrométrie de masse sont au premier plan lors d'analyses structurales d'arômes, vu que la quantité de substances, éluées dans la séparation par chromatographie en phase gazeuse, est généralement encore suffisante pour constituer un spectre utilisable. Si la substance de référence concernée est disponible, l'identification de l'arôme se basera sur la concordance dans le spectre de masse, dans les indices de rétention des tubes de GL-capillaires de différentes polarités et dans les seuils d'arôme, comparés par chromatographie gazeuse/olfactométrique. Si un des critères ne correspond pas à la substance de référence, il faut déterminer la structure de l'arôme, par ex. par des mesures  $^1\text{H-NMR}$ . Des spectres  $^1\text{H-NMR}$  permettent également la détermination de la structure de substances, dont les spectres de masse sont ambigus.

Les deux substances de la fig. 9 sont des exemples. Les spectres de masse sont très semblables, seule une différenciation sur la base de spectres  $^1\text{H-NMR}$  (figure 9) est possible. Grâce aux spectromètres à haute résolution, travaillant avec une petite quantité de la substance, le champ d'application de la spectroscopie  $^1\text{H-NMR}$  pour l'analyse de structures d'arômes s'est élargi. L'arôme n'est identifié que si la structure proposée correspond à la substance de référence synthétique.

### 2.2.2. Analyse chirospécifique

Etant donné les grandes différences entre les énantiomères d'une substance dans la qualité de goût et dans le seuil d'arôme, la détection de la configuration absolue, comme d'ailleurs la définition du comportement énantiomérique, souvent indiqué comme excédent d'énantiomères ("*enantiomeric excess*", *ee*), est très intéressante dans le cas des arômes chiraux. En plus, la définition de la valeur-*ee* peut être utile à l'identification d'une aromatisation avec un arôme chiral synthétique car, souvent, lors de la biosynthèse d'arômes chiraux, on active la formation d'un énantiomère (exemples dans le tab. 9).

**Figure 9** Spectres de masse et spectres  $^1\text{H-NMR}$  (partiel) de 2-acétyl-3-méthylpyrazin a et 4-acétyl-2-méthylpyrimidine b.



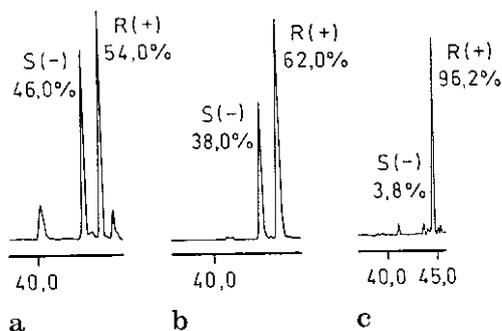
La synthèse chimique, contrairement à la biosynthèse, donne le racemat qui, pour des raisons économiques, n'est généralement pas fractionné. Si des données sur le surplus d'énantiomères de la substance dans le produit alimentaire observé sont disponibles, l'adjonction d'un tel arôme peut être détectée par une analyse chirospécifique. Il faut entre autres tenir compte que la valeur-ee peut changer lors de la fabrication d'un produit alimentaire (par ex. les filbertons diminuent lorsqu'on grille des noisettes; cf. tab. 9).

L'analyse par chromatographie gazeuse chirospécifique est souvent employée pour définir les valeurs-ee d'un arôme dans une phase chirale, par ex. le cyclodextrine peralcylylé. Grâce à cette méthode, une aromatisation fraudulante avec trans- $\alpha$ -ions a pu être analysée, entre autres dans des concentrés de jus de framboises. La fig. 10 montre des chromatogrammes gazeux de trans- $\alpha$ -ions de deux échantillons différents. Les faibles excédents du R-énantiomère de ee = 8 % (concentré A) et ee = 24 % (B) proviennent probablement de l'addition de trans- $\alpha$ -ions-racemat synthétique au concentré de jus de fruits, car dans l'arôme naturel (C) ee est de 92,4 %

**Tableau 9** Excédent d'énantiomères (ee) d'arômes chiraux dans quelques produits alimentaires

Arômes	Produit alimentaire	ee (%)
R(+)- $\gamma$ -Decalacton	pêche	
	abricot	
	mangue	>80
	fraise	
	ananas	
	maracuja	
S(-)- $\delta$ -decalacton	graisse dans lait	>80
R(+)-trans- $\alpha$ -Ionon	framboise	92,4
	carotte	90,0
	gousse de vanille	94,2
R(-)-1-octen-3-ol	champignon	>90
	chanterelle	
S(+)-E-5-methyl-2-hepten-4-on (filberton)	noisette	60-68
	noisette grillé	40-45
R-3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (Sotolon)	sherry	env. 30

**Figure 10** Analyse chirospécifique par chromatographie gazeuse de trans- $\alpha$ -ion ou dans des extraits d'arômes de différents concentrés de jus de framboises. Echantillons (A) et (B) arôme nature identique, (C) arôme naturel.



### 2.2.3. Importance de l'analyse sensorielle

Les substances volatiles et les substances aromatiques ont été considérées comme d'importance identique dans beaucoup d'anciennes analyses. On a établi des listes avec des centaines de substances pour bon nombre de produits alimentaires, sans toutefois définir lesquelles sont réellement importantes pour l'arôme, et dans quelle mesure des arômes importants, apparaissant dans des concentrations très faibles ont été retenus. Les analyses se concentrent de plus en plus sur les substances importantes dans l'arôme. Les deux méthodes suivantes basées sur le concept de la valeur d'arôme, sont appliquées.

### 2.2.4. Le calcul des valeurs d'arômes

La composition des fractions volatiles est analysée tant au point de vue qualitatif que quantitatif. Les valeurs d'arômes sont calculées sur la base des seuils d'arômes, qui ont été définis dans un milieu approprié (par ex. dans de l'eau pour des aliments riches en eau).

Le tableau 10 montre, comme exemple, les sept arômes les plus importants détectés par cette méthode dans la pulpe de tomate.

Ces arômes, dans les concentrations indiquées, ont été dilués dans l'eau afin de contrôler les résultats. Il a été constaté que l'arôme du modèle était très semblable à celui de la pulpe de tomate. Le manque de diméthyltrisulfure et 1-octen-3-ol lors d'essais de simulation de l'arôme (substances, qui ont été identifiées seulement après cette analyse en tant qu'arôme avec des valeurs d'arômes importantes pour la pulpe de tomate), sont certainement la cause de la légère différence. Cette analyse montre d'une manière générale que, parmi plus de 400 substances volatiles identifiées dans la pulpe de tomates, seul un nombre limité influence l'arôme.

### 2.2.5. Extrait d'arôme - analyse de dilution

Le concentré d'arômes est séparé par chromatographie gazeuse dans une colonne capillaire. Pour déterminer le temps de rétention des arômes, le gaz vecteur sortant de la colonne est "sniffé" (GC/olfactométrie). L'appréciation sensorielle d'un seul passage par la chromatographie gazeuse, qui est souvent citée dans la littérature, n'a que peu d'importance, étant donné que la perception d'arômes dans le gaz vecteur dépend de plusieurs facteurs, sans rapport avec la valeur d'arôme, par ex. de la quantité du produit alimentaire utilisé, du degré de concentration des fractions volatiles et de la quantité de l'échantillon, qui sera séparé par la chromatographie gazeuse.

Ces influences peuvent être éliminées en diluant progressivement les fractions volatiles avec le solvant et en analysant chaque dilution par la chromatographie gazeuse/olfactométrie. On répétera ce procédé jusqu'à ce que plus aucun arôme ne puisse être détecté. De cette façon on définit pour chaque arôme apparaissant dans le chromatogramme un facteur de dilution. Il est nommé "*flavour dilution (FD) factor*" et indique la proportion de solvant utilisée pour diluer l'extrait d'arôme, afin d'atteindre la valeur d'arôme  $A_x = 1$ .

Tableau 10 Arômes dans la pulpe de tomate<sup>a</sup>

Substance	Concentration (µg/kg)	Seuil d'arôme (µg/kg) <sup>b</sup>	Valeur de l'arôme
Dimethylsulfure	2000	0,3	$6,7 \times 10^3$
β-damascenon	14	0,002	$7 \times 10^3$
3-methylbutanal	24	0,2	$1,2 \times 10^2$
1-nitro-2-phenylethan	66	2	33
Eugenol	100	6	17
Methional	3	0,2	15
3-methyl-acide butyrique	2000	250	8

Le résultat d'une analyse d'extraits d'arômes dilués peut être démontré sous forme de diagramme, en reproduisant le facteur-FD du temps de rétention sous forme d'index de rétention (RI) et en le désignant comme chromatogramme-FD.

Les figures 4 et 11 montrent comme exemple les FD-chromatogrammes des substances volatiles du pain blanc, resp. de l'aneth.

Les expériences d'identification se concentrent actuellement sur les arômes qui apparaissent dans le chromatogramme-FD avec des facteurs-FD élevés. Pour déterminer tous les arômes importants, la gamme des facteurs FD concernée ne doit pas être limitée trop étroitement vers le bas, car les différences d'absorption changent les proportions du concentré. Des pertes élevées sont possibles avec des substances instables. En utilisant le procédé de distillation, l'efficacité diminue par l'augmentation du poids moléculaire des arômes.

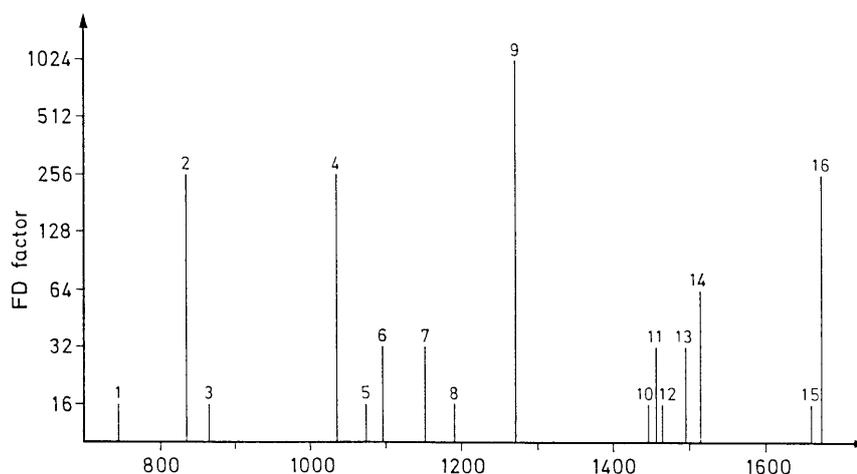
Dans le cas de l'aneth, les 16 arômes figurant dans la gamme des facteurs-FD 16-1024 de la figure 11 ont été analysés, et 15 identifiés.

Avec la GC/olfactométrie les seuils d'arômes se situent sensiblement plus bas que dans la solution, vu que les arômes sont jugés par procédé sensoriel dans un état complètement évaporé. Les exemples du tab. 11 montrent les grandes différences par rapport aux solutions des arômes dans l'eau. D'autre part, il faut savoir que lors de la GC/olfactométrie des effets synergiques et masqués (exemple dans fig. 2) n'apparaissent pas, étant donné que les arômes sont analysés (sniffés) séparément.

Ces erreurs, causées par les simplifications, peuvent être éliminées si, en partant d'un résultat d'une analyse diluée, on simule l'arôme concerné.

Dans l'exemple de l'aneth, les quatre substances aux facteurs FD les plus élevés ont été quantifiées et déterminées selon les concentrations diluées dans l'eau (tableau 12). L'analyse sensorielle de l'exemple montrait une très bonne ressemblance aromatique avec celui de l'aneth. Les concentrés d'arômes ont ensuite été variés dans la solution. Il en résultait que le S(+)- $\alpha$ -phellandrène accentue la note caractéristique de l'aneth et l'éther d'aneth arrondit l'arôme. La myristicine et le 2-méthylester d'acide butyrique de méthyl n'ont, par contre, pas d'influence sur l'arôme général. Leurs arômes sont totalement étouffés par les deux monoterpènes, malgré leurs concentrations dans l'exemple de 4, resp. 18 fois le seuil d'arôme (tab. 12).

**Figure 11** FD-chromatogramme des fractions volatiles d'aneth. Les arômes suivants ont été analysés: 1 2-methylpropanacidemethylester, 2 2-methylacidebutyriquemethylester, 3 1-hexen-3-on, 4 S(+)- $\alpha$ -phellandrène, 5 1-octen-3-on, 6 (Z)-1,5-octadien-3-on, 7 2-isopropyl-3-methoxy-pyrazin, 8 phenylacetaldehyde, 9 3R,4S,8S-3,9-epoxy-1-p-menthen (dillether), 10 p-anisaldéhyde, 11 inconnu, 12 (E,E)-2,4-decadienal, 13 vinylgaujacol, 14 eugenol, 15 vanilline, 16 myristicine.



**Tableau 11** Seuils d'arômes de substances aromatiques dans l'air et l'eau

Substance	Seuils d'arômes dans		
	l'air (a) (ng/l)	l'eau (b) (µg/l)	b/a
β-Damascénone	0,003	0,002	6,7 - 10 <sup>2</sup>
Methional	0,12	0,2	1,6 x 10 <sup>3</sup>
2-methylisobornéol	0,009	0,03	3,3 x 10 <sup>3</sup>
2-acétyl-1-pyrroline	0,02	0,1	5 x 10 <sup>3</sup>
4-Vinylguajacol	0,6	5	8,3 x 10 <sup>3</sup>
Linalol	0,6	6	1,0 x 10 <sup>4</sup>
Vanilline	0,9	20	2,2 x 10 <sup>4</sup>
4-hydroxy-2,5-diméthyl-3(2H)-furanon	1,0	30	3 x 10 <sup>5</sup>

**Tableau 12** Exemple d'analyse des arômes typiques de l'aneth

Substance	Concentré <sup>a</sup> (mg/kg, eau)	Valeur d'arôme A <sub>x</sub>
S(+)-α-phellandren	11,3	56
Ether d'aneth	2,3	77
Myristicine	0,12	4
2-méthylacébutyrique méthylester	0,007	18

<sup>a</sup> La quantité d'arômes contenus dans 10 g d'aneth, a été diluée dans 1 kg d'eau.

### 3. AROMES ISOLES

En consultant la littérature volumineuse concernant la représentation des arômes dans les produits alimentaires, on remarque d'une part la multiplicité des classes de substances actives. D'autre part, on peut constater plusieurs similitudes dans la composition d'arômes provenant de divers aliments.

La diversité des structures chimiques montre que de nombreuses réactions participent à la formation de l'arôme. Les conditions contribuant à cette formation sont remplies dans un nombre plus ou moins grand d'aliments, ce qui est démontré par les chevauchements dans les spectres d'arômes.

Les fruits, les légumes et les condiments contiennent des arômes, provenant pour la plupart du métabolisme secondaire. Quand plusieurs familles de plantes ont les mêmes métabolismes, on note des ressemblances au moins qualitatives. Ainsi, on rencontre un large spectre de terpènes non seulement dans les fruits du citrus, mais également dans les condiments, les groseilles, les airelles rouges, les carottes et le céleri. Les différences dans les arômes proviennent des divergences des détails de la biosynthèse des terpènes et des différences dans le reste du métabolisme secondaire.

La viande, le poisson, le lait et les céréales sont par nature pauvres en arômes. Les arômes spécifiques au produit ou au procédé sont créés par le traitement, par ex. le réchauffement et/ou la fermentation. Ces mêmes arômes sont également formés si ces produits alimentaires contiennent certains glucides, acides aminés, resp. peptides et lipides, pour autant que les conditions lors du traitement thermique soient comparables (concentration, température, temps, présence d'eau, oxygène). La formation largement répandue d'arômes puissants du méthional et du 1-octen-3-on dans les aliments précités en est un exemple, vu que le réchauffement provoque une dégradation *Strecker* de méthionines et également une autoxydation d'acide linoléique.

Aux mêmes conditions de départ, l'arôme typique de différents produits alimentaires peut être créé, par ex., si dans un cas la formation d'un "*character impact compound*" est empêchée et dans l'autre cas non. Ainsi, la viande et la pâte à pain contiennent des quantités comparables de thiamines; lors de la cuisson de la viande se forme l'arôme 2-méthyl-3-furanthiol, arôme important de la viande cuite mais qui n'est pas formé lors de la cuisson du pain, car les thioles intermédiaires sont interceptés par les hydrates de carbone et leurs produits de dégradation, présents en grandes quantités.

Certains arômes sont présentés par la suite, classés selon leur formation par réaction non-enzymatique ou enzymatique et selon les classes de substances. Certains arômes, qui peuvent être formés tant par réaction enzymatique que par réaction non-enzymatique, seront traités plus loin (§ 3.1. et § 3.2.).

Il faut relever que les mécanismes des réactions décrits ne sont pas tous bien étudiés. Souvent, il ne s'agit que d'hypothèses qui montrent, en partant de la structure du précurseur de l'arôme, comment on pourrait arriver à la structure de l'arôme en utilisant des connaissances en chimie et biochimie. Lors de réactions relativement peu nombreuses, on a réussi à isoler les produits intermédiaires indiqués, à analyser des enzymes actifs et à déterminer le chemin de réaction proposé par l'analyse d'exemples. La recherche se trouve ici devant une tâche exceptionnellement difficile, vu qu'il s'agit souvent de clarifications de chemins secondaires de réactions chimiques ou biochimiques, qui ont de l'importance uniquement par le potentiel aromatique des substances, mais dont la concentration moléculaire est infiniment petite.

### 3.1. Réactions non enzymatiques

A la température ambiante, les changements d'arôme par des réactions non-enzymatiques n'apparaissent qu'après un temps de réaction assez long, par ex. lors du stockage. La peroxydation des lipides, la dégradation *Strecker* d'acides aminés, l'hétérolyse d'hydrates de carbone et des réactions consécutives provoquées par les aldéhydes créés, jouent un rôle. Ces transformations sont fortement accélérées par un processus de cuisson.

Des températures encore plus élevées, utilisées pour rôtir, augmentent la multiplicité des substances aromatiques. La surface du produit alimentaire se dessèche et provoque la pyrolyse d'hydrates de carbone, de protéines, de lipides et d'autres substances, créant entre autres aussi des arômes.

Le grand nombre de substances volatiles provenant d'un partenaire réactionnel est significatif pour des réactions non enzymatiques. Le traitement thermique (200°C) de cystéines et de xyloses dans du tributyrine crée à lui seul 41 hydrosulfures, dont 20 thiazoles, 11 thiopènes, deux dithiolanes et un diméthyltrithiolane.

#### 3.1.1. Substances carbonyliques

Les réactions les plus importantes conduisant à des substances carbonyliques volatiles sont la peroxydation des lipides, la caramélisation et la dégradation-*Strecker* d'acides aminés. Le tab. 13 montre quelques aldéhydes-*Strecker*, avec leurs qualités aromatiques, qui ont été détectés dans plusieurs aliments. La dégradation de carotinoïdes provoque également des substances carbonyliques.

#### 3.1.2. Pyranones

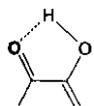
Le maltol, créé par des hydrates de carbone, a un goût de caramel. Il a été détecté dans une série d'aliments (tab 14); les concentrations se situaient toutefois souvent en dessous du seuil d'arôme relativement élevé de 35 mg/kg (eau). Le maltol renforce également l'arôme sucré des produits alimentaires et masque l'arôme amer de l'houblon et du cola.

L'éthylmaltol (2-éthyl-3-hydroxy-4(4H)-pyranon) stimule le même arôme mais son action est 4 à 6 fois plus forte que celle du maltol. Jusqu'à présent, il n'a été détecté dans aucun aliment, mais il est utilisé pour l'aromatization.

### 3.1.3. Furanone

Parmi les nombreux dérivés de furane résultant de la dégradation des hydrates de carbone, les 3(2H)- et 2(5H)-furanones sont des arômes marquants.

Les substances I-III, V et VI (tab. 16), le maltol et les cyclopentenolones, possédant toutes une configuration enoloxique, ont un goût de caramel.



Ce goût disparaît si le groupe d'hydroxyde est méthylé (IV).

(4) Le tab. 15 montre des aliments dans lesquels le furanone II a été détecté en tant qu'arôme important.

Des analyses d'échantillons montrent, que la réaction-*Maillard* de Rhamnose (figure 12) produit une quantité relativement importante de furanones II. Comme le rhamnose à l'état libre n'est présent qu'en quantités très faibles dans les aliments, le fructose et, dans une moindre mesure, également la glucose sont vraisemblablement des précurseurs de plus grande importance. De la fructose peut résulter la 1,6-didésoxy-2,4,5-hexotriulose, qui, après disproportionnement, donne du furanon II. L'élimination du groupe OH du C-6 de la fructose, nécessaire à la production du 1,6-sucrose didésoxyque, survient uniquement à des conditions relativement drastiques (par ex. à 150-170°C). Elle est nettement plus facile dans le fructose-6-phosphate, resp. fructose-1,6-biphosphate.

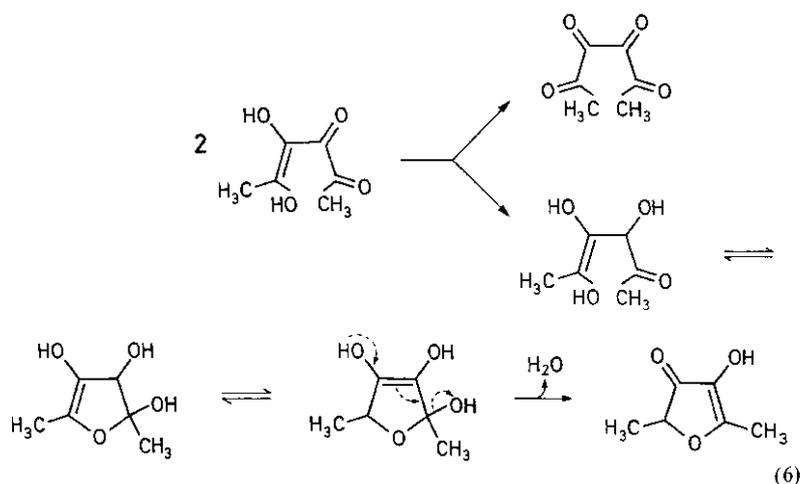
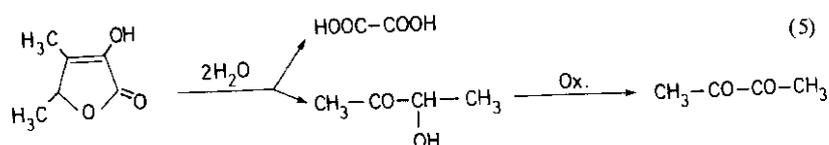


Tableau 13 Quelques aldéhydes-*Strecker*

Précurseur; acide aminé	Aldéhyde Strecker		Seuil d'arôme ( $\mu$ g/l; H <sub>2</sub> O)
	Nom	Arôme	
Gly	Formaldéhyde	urine de souris, ester	50 - 10 <sup>3</sup>
Ala	Ethanal	âcre, fruité	15
Val	2-Methylpropanal	vert, âcre	2
Leu	3-Methylbutanal	vert, amande amère	2
Ile	2-Methylbutanal	vert, éther, amande amère	4
Phe	2-Phényléthanal	miel, fleuri	4

Il n'est pas encore clairement établi si le furanone II détecté dans les fruits, qui se présente partiellement comme  $\beta$ -glycoside et favorisé par le faible pH, est formé exclusivement par des réactions non enzymatiques. Le furanone V (sotolon) prend une part active notamment dans l'arôme du sherry, des vins blancs français et du café (boisson). Il s'agit d'une substance chirale, dont les énantiomères se différencient dans le seuil d'arôme (tab. 16), mais pas dans la qualité aromatique. On discute de la 4-hydroxyisoléucine comme précurseur, dont il pourrait ressortir par une désamination oxydative et une cyclisation. Le furanone VI, dont la qualité aromatique est semblable à celle du sotolon, se forme par la condensation aldol de l'acide- $\alpha$ -cétobutyrique d'un produit de dégradation de la thréonine (fig. 13). Une analyse quantitative des furanones n'est pas très simple, étant donné que, en raison de leur bonne solubilité, ils sont extraits à mauvais rendement d'aliments aqueux et qu'en plus ils se décomposent facilement (par ex. le sotolon / cf. form.5).



L'acide sulfhydrique et le 2-mercaptoacétaldéhyde se forment pendant la dégradation-*Strecker* de cystéines (fig. 14). D'une manière analogique le méthional se forme à partir de la méthionine, qui libère facilement le méthylthiole par  $\beta$ -élimination (fig. 15). La méthionine est également le précurseur du diméthylsulfure après la méthylation, par ex. lors du traitement thermique au pectine: les substances sulfureuses nommées se trouvent pratiquement dans tous les aliments contenant des protéines, à conditions qu'ils aient été chauffés ou stockés pendant un certain temps.

**Tableau 14** Présence de maltol

Produit alimentaire	mg/kg	Produit alimentaire	mg/kg
café, torréfié	20-45	chocolat	3,3
beurre, chauffé	5-15	bière	0-3,4
biscuit	19,7		

**Tableau 15** Apparition de 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone

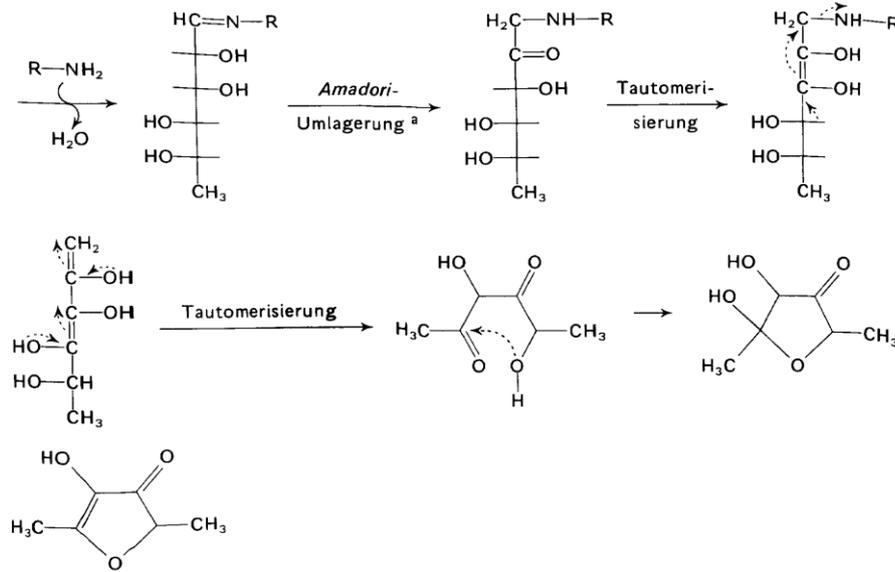
Produit alimentaire	mg/kg
bière, blonde	0,35
bière, brune	1,3
pain blanc, croûte	1,96
boisson à base de café <sup>a</sup>	1,5 - 7
fraises	1 - 30
ananas <sup>0</sup>	1,6 - 35

<sup>a</sup> café, normalement torréfié, 54 g/l d'eau

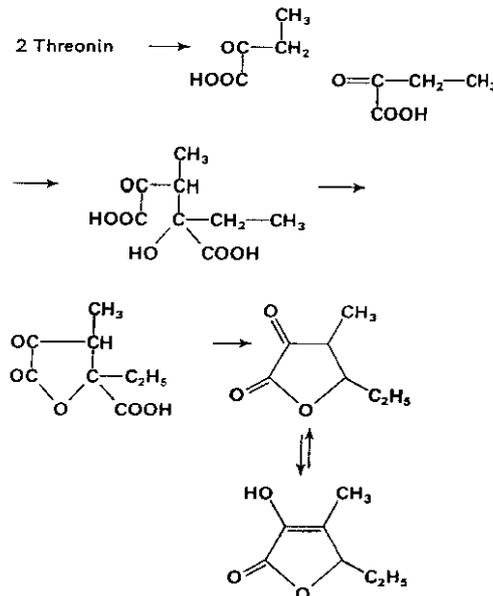
Les caractéristiques sensorielles de diméthylsulfure sont intéressantes. Des concentrations très petites, se situant près du seuil d'arôme sont importantes pour l'arôme du café et du thé. Le diméthylsulfure est dans d'autres produits responsable des défauts d'arômes caractérisés par un goût de "pétrole" (aiglefin congelé), d' "oignon" (bière) ou de "fourrage" (lait). Des bactéries participent dans la bière à la formation de diméthylsulfure.

Le méthional est par ex. responsable de l'arôme "lumière du soleil" dans le lait (cf. tab. 4) et du goût typique des produits dérivés de la pomme de terre et des bouillons de viande.

**Figure 12** Formation du 4-hydroxy-2,5-diméthyl-3(2H)-furanone lors de la réaction *Maillard*



**Figure 13** Formation de 5-éthyl-3-hydroxy-4-méthyl-2(5H)-furanone lors du traitement thermique du thréonine.



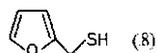
### 3.1.4. Thiole, thioéther, di- et trisulfure

Parmi le grand nombre de substances soufrées, qui se forment essentiellement lors du réchauffement d'aliments contenant de la cystéine, de la cystine, de la thiamine et de la méthionine, se trouvent des arômes très actifs (tab. 17), qui participent au développement de goûts agréables, mais aussi de goûts très désagréables.

Les thiols, comme intermédiaires, sont en grande partie responsables du développement d'arômes parce qu'ils peuvent réagir avec d'autres substances volatiles par addition aux groupes carbonyliques ou de liaisons doubles en formant des substances aromatiques. En plus, ils sont souvent eux-mêmes des substances aromatiques puissantes.

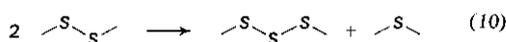
Parmi les arômes typiques de la viande cuite figurent le 2-méthyl-3-furanthiole et son produit d'oxydation bis(2-méthyl-3-furyl)disulfure; les deux indiquent un seuil d'arôme excessivement bas (tab. 17) et sont formés par hydrolyse de thiamine (fig. 16). Le 5-hydroxy-3-mercaptopentan-2-on très réactif est postulé comme produit intermédiaire.

Cet exemple montre que des composés secondaires d'aliments, telle la thiamine (vitamine B<sub>1</sub>), peuvent jouer un rôle important comme précurseur d'arôme si des arômes se forment lors de leur dégradation, avec des valeurs-seuil très faibles. Quelques systèmes réactifs décrits dans la littérature des brevets comme producteur d'arômes pour la viande, considèrent la thiamine comme précurseur. L'hydrogène sulfite libéré de la cystéine (fig. 14) ou du glutathione, favorise la formation du 2-méthyl-3-furanthiols et de son disulfure lors de la cuisson de la viande.



Le 2-furfurylthiol a une odeur de "grillé" à un seuil d'arôme très bas et participe à l'arôme du café torréfié, de la viande cuite et du pop-corn.

Les thiolés provoquent des défauts d'arômes importants. Outre l'arôme "lumière de soleil" dans la bière, il faut citer un arôme d' "urine de chat" qui peut apparaître dans des boîtes de viande de boeuf. Le méesityloxyde, provenant probablement d'un solvant, et l'hydrogène sulfite sont ici les partenaires de réaction:

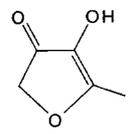
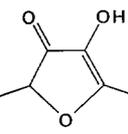
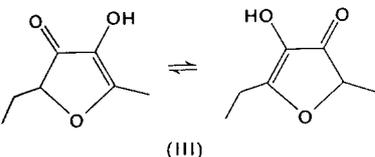
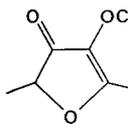
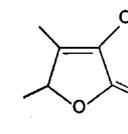
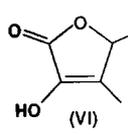


Les thioles oxydent facilement en désulfites, qui peuvent disproportionner sous la formation de trisulfures:

Le très aromatique diméthyltrisulfure (cf. tab.17) participe à l'arôme de la viande de poule. En outre, il est important pour l'arôme du chou blanc et du chou-fleur. L'acétaldéhyde et l'hydrogène sulfite forment ensemble des substances soufrées cycliques. En ajoutant de l'ammoniac, le spectre s'élargit encore (figure 17).

Il n'est pas clair de savoir si les sulfures I-III dans la fig. 17 et la trithioacétone, analogue au trithioacétaldéhyde (I), sont effectivement créés à la cuisson de la viande ou si ces substances sont des artefacts, qui se forment uniquement lors de l'analyse pendant la concentration des fractions volatiles.

Tableau 16 Furanones dans des produits alimentaires

Structure	Substituants/nom commercial (seuil d'arôme en µg/kg d'eau)	Qualité aromatique	Produit alimentaire contenant le furanon
 <p>(I)</p>	A.3(2H)-furanones 4-hydroxy-5-méthyl Norfuranol	extrait de chicorée torréfiée caramel	bouillon de viande
 <p>(II)</p>	4-hydroxy-2,5-dimethyl furaneol (nasal: 150; rétro nasal: 30)	fruité, fraises cuites, caramel	cf. tableau 15
 <p>(III)</p>	2-ethyl-4-hydroxy-5-méthyl	sucré, pâte sablée, caramel	sauce de soja <sup>a</sup>
 <p>(IV)</p>	4-methoxy-2,5-dimethyl mesifurane	sherry	fraises, framboises <sup>b</sup>
 <p>(V)</p>	B.2(5H)-furanones 3-hydroxy-4,5-diméthyl Sotolon (nasal, R:90, S: 7; rétro nasal: 3, Racemat)	caramel, hydrolysât de protéine	café, vin, sherry
 <p>(VI)</p>	5-ethyl-3-hydroxy-4-méthyl Abhexon (nasal: 30; rétro nasal: 3)	caramel, hydrolysât de protéine	café, condiment

<sup>a</sup> Les deux formes tautomères mentionnées ont été prouvées.

<sup>b</sup> Arctic bramble (*Rubus arcticus*).

Figure 14 Dégradation *Strecker* de cystéine: formation de H<sub>2</sub>S ou 2-mercaptoéthanal

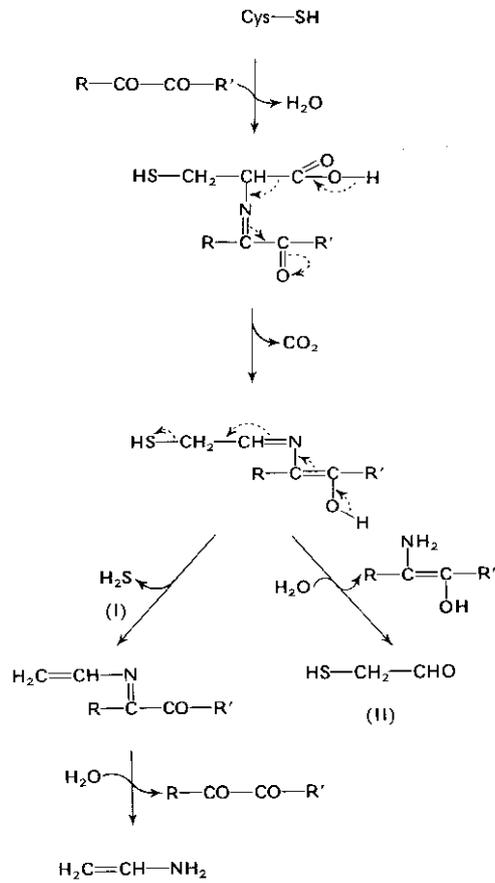
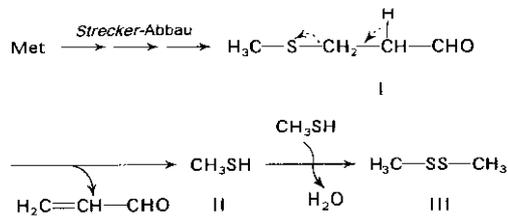


Figure 15 Dégradation du méthionine au méthional, méthylmercaptane et diméthyldisulfure.

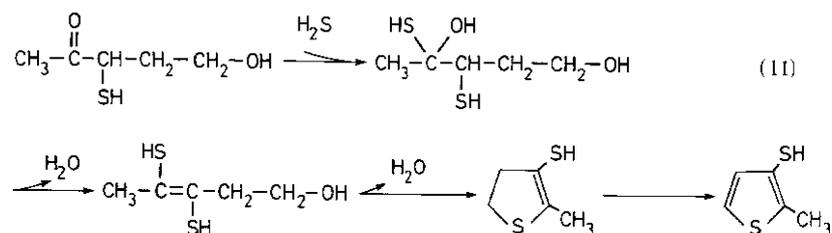


### 3.1.5. Thiophènes

Des essais ont démontré, que le 5-hydroxy-3-mercaptopentan-2-on (figure 16) formé par l'hydrolyse de thiamine peut former des thiophènes qui ont l'arôme de la viande (cuite), p. ex. 2-méthyl-3-thiophenthiole (formule 11). Il reste à définir si des thiophènes jouent un rôle important dans la viande cuite.

### 3.1.6. Thiazoles

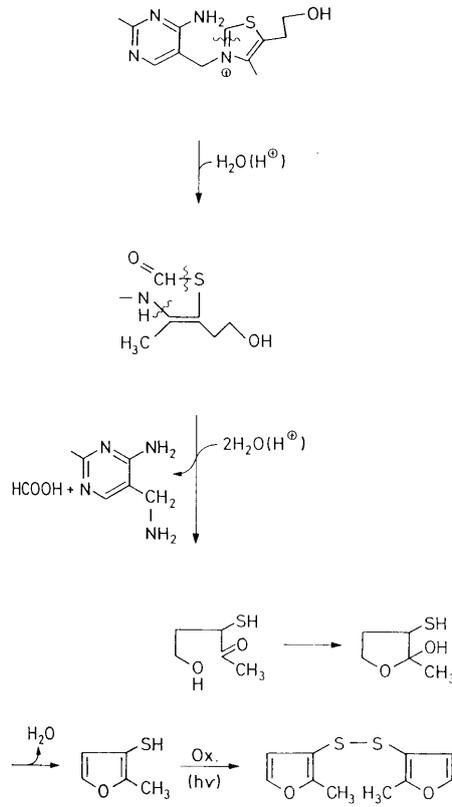
Des thiazoles et leurs dérivés ont été trouvés entre autres dans le café, la viande cuite, les pommes de terre cuites, le lait chauffé et la bière. Le tableau 18 montre quelques exemples de la multitude de substances analysées jusqu'à présent. Le thiazole I, qui se retrouve largement dans les aliments chauffés et dont la formation est mentionnée dans la figure 18, participe à l'arôme "grillé". Son précurseur 2-acétyl-2-thiazoline, qui a une note aromatique similaire, est plus important à cause de son seuil d'arôme plus bas. La substance fait partie des arômes caractéristiques trouvés dans la viande grillée. Le thiazole III peut se former lors du réchauffement du lait, il est co-responsable d'un défaut d'arôme ("stale off-flavour"). Le thiazole IV fait partie des arômes importants de la tomate. Dans ces produits, l'arôme est renforcé par 20-50 ppb de thiazole IV.



**Tableau 17** Seuils d'arômes de substances sulfurées volatiles dans l'eau

Substance	valeur en soufre ( $\mu\text{g/l}$ )
acide sulfhydrique	10
méthylthiole	0,002
éthylthiole	0,008
dimethylsulfure	1,0
dimethyldisulfure	7,6
dimethyltrisulfure	0,01
méthional	0,2
3,4-dimethylthiophène	1,3
5-methyl-2-formylthiophène	1,0
3,5-dimethyl-1,2,4,-trithiolane	10
2-methyl-3-furanthiole	$4 \cdot 10^{-4}$
bis(2-methyl-3-furyl)disulfure	$2 \cdot 10^{-5}$

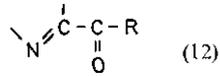
Figure 16 Formation du 2-méthyl-3-furanthiole et bis(2-méthyl-3-furyl)disulfure du thiamine.



### 3.1.7. Pyrrols, pyridins

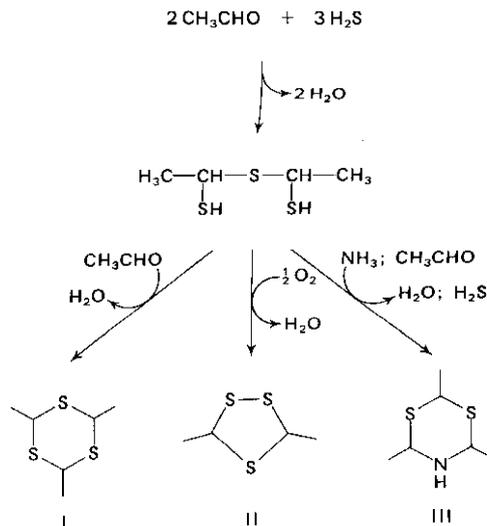
De nombreux dérivés de pyrrol et pyridin font partie des substances volatiles formées lors du réchauffement d'aliments.

Les N-hétérocycles, aux caractéristiques structurales suivantes:

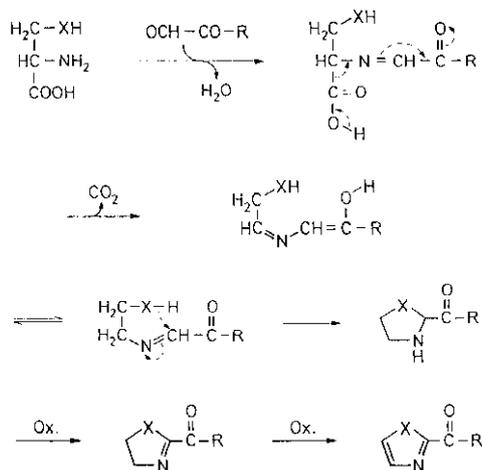


sont d'un intérêt particulier, vraisemblablement une condition pour l'apparition de l'odeur de "grillé". En effet, les pyrrolines et pyridines, mentionnés dans le tab. 19, ainsi que le 2-acétylthiazole, 2-acétylthiazoline (tab.18) et acétylpyrazine (tab.20), qui contiennent tous ces éléments de structure, ont un arôme "grillé", resp. croustillant, toutefois à des seuils très différents. Les valeurs les plus basses ont été trouvées pour le 2-acétyl- et 2-propionyl-1-pyrroline.

**Figure 17** Formation de 2,4,6-triméthyl-s-trithiane (I), 3,5-diméthyl-1,2,4-trithiolane (II) et 2,4,6-triméthyl-5,6-dihydro-1,3,5-dithiazine (III).



**Figure 18** Dégradation Strecker de cystéine (X = S) sous formation de 2-acylthiazolène.



La longueur du groupe alcanoyle influence également la qualité aromatique car, lors de la transition de 2-propionyl- en 2-butanoyl-1-pyrroline, l'arôme "grillé" disparaît subitement et le seuil d'arôme augmente de plusieurs puissances de dix.

La 2-acétyl-1-pyrroline est responsable de l'arôme typique de la croûte de pain blanc; elle est à l'origine dans différentes sortes de riz, surtout consommées en Asie, d'un agréable arôme de pop-corn. Par la chromatographie gazeuse de la 2-acétyl-1-pyrroline apparaît surtout la forme d'imine indiquée dans le tab. 19; par contre, avec la 2-acétyltétrahydropyridine apparaissent les tautomères d'enamine et d'imine.

La 2-acétyl-1-pyrroline provient tant de l'ornithine que de la proline. A la cuisson du pain blanc, l'ornithine est produite par la levure, dans laquelle elle apparaît en concentration quatre fois plus élevée que la proline libre.

D'autre part, les trioséosphates contenus dans la levure ont été identifiés comme substances élémentaires qui donnent, lors du traitement thermique, notamment du 2-oxopropanal qui contribue à la dégradation-*Strecker* (form 13). La condensation rétroaldole des substances de 3-desoxy-1,2-dicarbonyle est une source supplémentaire de 2-oxopropanal dans le déroulement de la réaction-*Maillard*.

**Tableau 18** Thiazoles et thiazolines dans des produits alimentaires

Nom	Structure	Arôme selon	Seuil d'arôme ( $\mu$ g/kg; H <sub>2</sub> O)
2-acétyl-thiazole	I	céréales, pop-corn	10
2-acétyl-2-thiazoline	II	pop-corn	1,3
Benzothiazole	III	quinoléine, caoutchouc	
2-isobutyl-thiazole	IV	vert, tomate, vin	3

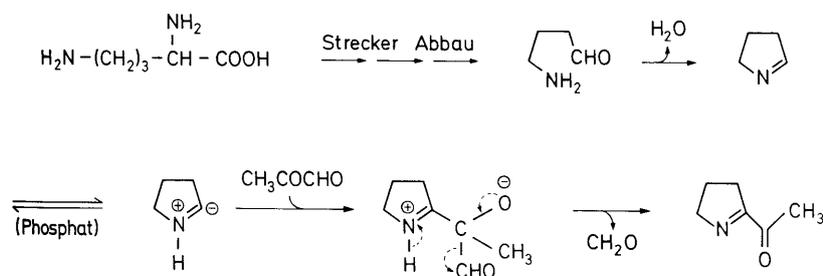
formule structure I, II, III, IV.

**Tableau 19** Dérivés de pyrrol et pyridin avec l'arôme "grillé"

Nom	Structure	Seuil d'arôme ( $\mu$ g/kg; eau)	Produit alimentaire concerné
2-acétyl-1-pyrroline	I	0,1	croûte de pain blanc, riz, viande cuite, pop-corn
2-propionyl-1-pyrroline	II	0,1	pop-corn
2-acétyltétrahydropyridine	III	1,6	croûte de pain blanc, pop-corn
2-acétylpyridine	IV	19	croûte de pain blanc

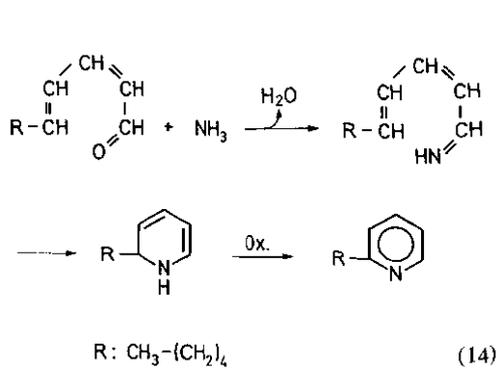
Structure I, II, III et IV

**Figure 19** Formation de 2-acétyl-1-pyrroline lors de la dégradation *Strecker* de l'ornithine.



Des essais modèles montrent, que la 2-acétyl-1-pyrroline est formée à partir d'ornithine via les substances intermédiaires 4-aminobutyraldéhyde et 1-pyrroline et qu'elle apparait dans des quantités relativement élevées lors du traitement thermique de la 1-pyrroline et du 2-oxopropanal en présence d'ions de phosphate. La réaction-*Strecker* de proline et 2-oxopropanal conduit à de la 2-acétyltétrahydropyridine et à de la 2-acétyl-1-pyrroline, dont la quantité se situe toutefois en-deçà de celle de la substance aromatique citée en premier.

L'ylide I (fig. 20), provenant de la décarboxylation de la N-acétylproline, est retenu comme point de ramification sur le chemin de réaction des deux substances: le fractionnement de la formation d'ylide et l'élargissement de l'anneau de proline donnent de la 2-acétyl-1,4,5,6-tétrahydropyridine (II); l'hydrolyse d'ylide sous libération d'hydroxyacétone donne du 1-pyrroline (III), qui peut réagir, comme indiqué dans la figure 19, en formant le 2-acétyl-1-pyrroline.

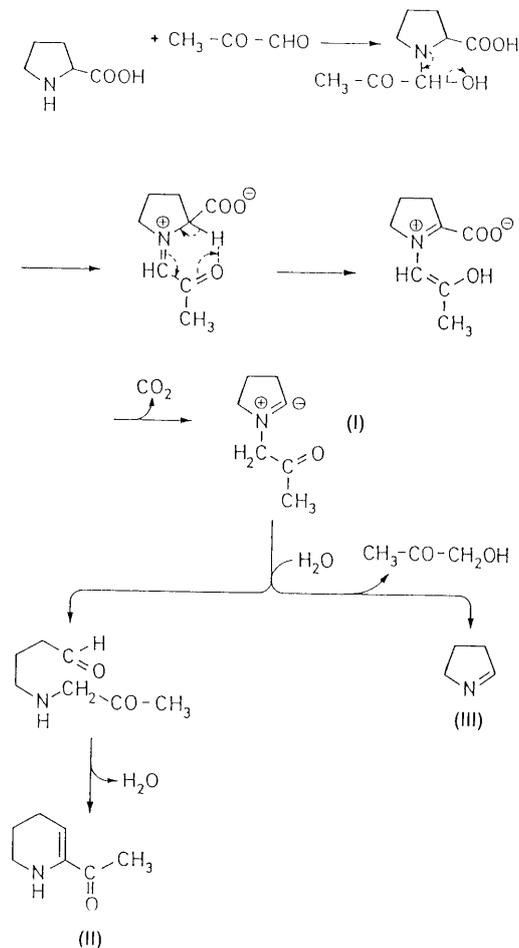


La note d'arôme "pop-corn" est conservée lors de l'oxydation de la tétrahydropyridine II en 2-acétylpyridine, mais le seuil d'arôme augmente d'un facteur de 10 env. L'oxydation du 2-acétyl-1-pyrroline en 2-acétylpyrrol a une influence sur l'arôme encore plus grande, puisque le seuil est plus élevé de plus de 5 puissances de dix et qu'elle ne sent plus le "grillé".

La 2-pentylpyridine participe à l'arôme "rôti" de la graisse d'agneau (gras, arôme de suif; seuil: 0,6 µg/ kg eau).

L'ammoniac formé lors de la pyrolyse de protéines qui adhère à la graisse et le 2,4-décadienal est postulé en tant que précurseur.

**Figure 20** Formation de 2-acétyl-1,4,5,6-tétrahydropyridine et 1-pyrroline lors de la réaction *Strecker* de proline et 2-oxopropanal.



### 3.1.8. Pyrazines

Les pyrazines sont des substances aromatiques très actives, dont plus de 50 ont été trouvées jusqu'à présent dans des produits alimentaires. Le tab. 20 en montre quelques exemples. Des pyrazines se forment lors de la réaction-*Maillard* et lors de la pyrolyse de certaines substances aminées. De ce fait, elles apparaissent largement dans des aliments subissant un traitement thermique à la fabrication, par ex. le pain, la viande, le café, le cacao et les noix grillées. Les exemples dans le tab. 20 donnent une impression des notes d'arômes provoquées par des pyrazines. La volumineuse littérature des brevets reflète les efforts déployés pour utiliser des pyrazines à la création et au renforcement d'arômes (exemples dans le tab. 21).

L'éventail de pyrazines dépendant de la source d'azote a été analysé tant pour la réaction-*Maillard* que pour la pyrolyse. Le tab. 21 montre les résultats d'essais, où la glucose a été transformée avec plusieurs acides aminés et du chlorure d'ammonium.

Des pyrazines apparaissent comme produits secondaires de la réaction-*Strecker* par la condensation de deux aminocétone. Comme l'aminisation réductive d'une substance  $\alpha$ -dicarbonyl en aminocétone (réaction-*Strecker*) exige une importante énergie d'activation, des pyrazines se forment relativement rapidement par ce moyen qu'à des températures  $> 100^\circ\text{C}$ . A partir d'acyloïnes et d'ammoniac, les pyrazines se forment déjà à température ambiante (milieu faiblement acide); par ex. 6,7-dihydro-5H-cyclopenta(b)pyrazine à partir de cyclopentenolone/ $\text{NH}_3$ /acétol (form 15). La formation de cyclopenténoles est décrite dans un autre chapitre.

La multiplicité des pyrazines présentes dans des aliments chauffés repose entre autres sur le fait que leurs procréateurs, les dihydropyrazines, peuvent être alcylés par des aldéhydes (form 16). Ce chemin de réaction explique la formation de pyrazines III-V trialcyées, qui provoquent dans la viande rôtie et dans le café torréfié d'importantes notes d'arômes dont les seuils sont considérablement plus bas que ceux des dialcylpyrazines, également créées par ce processus (par ex. IV dans le tab. 20). Dans certains micro-organismes et aliments végétaux, les pyrazines VI-VIII, particulièrement actives sur l'arôme (tab. 20), appartiennent aux produits du métabolisme.

**Tableau 20** Pyrazines dans des produits alimentaires

Substituants	Qualité aromatique	Seuil d'arôme ( $\mu\text{g/l}; \text{H}_2\text{O}$ )
2-méthyl-3-éthyle	brûlé	130
Acétyl-	maïs rôti	62
2-éthyl-3,5-diméthyle	pommes de terre	1
2-éthyl-3,6-diméthyle	pommes de terre	0,4-5
2,3-diéthyl-5-méthyle	pommes de terre	0,002
2-sec-butyl-3-méthoxy-	terreux	0,001
2-isobutyl-3-méthoxy-	fort, paprika	0,002

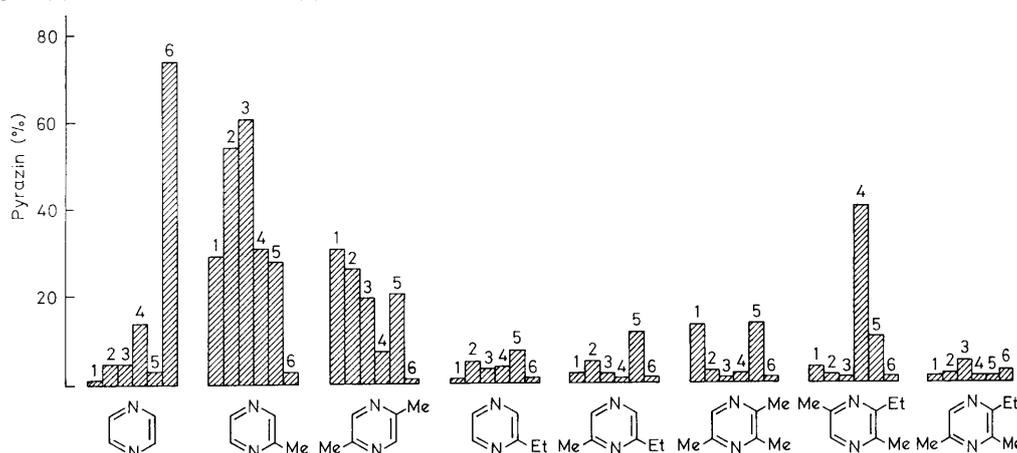
**Tableau 21** Aromatisation avec des pyrazines

Substance (mg/kg)	Produit alimentaire	Arôme
2-éthyl-3-vinylpyrazine (6)	café instantané	terreux
2-éthyl-3,5-diméthyl-pyrazine (50)	sirop de glucose	amandes grillées
2-éthyl-3,6-diméthyl-pyrazine (20)	sirop de glucose	noisette
Formylpyrazine (12,5)	café instantané	note de "grillé"
2-éthoxy-3-méthyl-pyrazine	glaces	noix grillées
2-éthyl-3-méthoxy-pyrazine	produits à base de pommes de terre	pommes de terre

**Tableau 22** Formation de pyrazines lors de la pyrolyse. Quantité: très grande (4), grande (3), moyenne (2), faible (1), non décelée (0)

Pyrazine	Précurseur				
	Ser	Thr	amine d'ethanol	amine glucoside	Ala
pyrazine	3	0	4	1	0
méthylpyrazine	2	1	3	4	0
2,3-diméthylpyrazine	1	0	0	1	0
2,5-diméthylpyrazine	0	4	1	3	0
éthylpyrazine	4	0	2	0	0
2-éthyl-5-méthylpyrazine	0	0	0	1	0
2-éthyl-6-méthylpyrazine	1	0	0	0	0
2,6-diméthylpyrazine	2	0	0	0	0
3-éthyl-2,5-diméthylpyrazine	1	3	2	0	0
triméthylpyrazine	0	3	0	2	0

**Figure 21** Formation de pyrazines dans des cacahuètes grillées et dans la réaction *Maillard* de mélanges d'échantillons. cacahuètes grillées (1); glucose transformée à 120°C avec de l'asparagine (2), glutamine (3), acide glutamique (4), acide d'asparagine (5), chlorure d'ammonium (6)



### 3.1.9. Phénols

Les acides phénoliques et la lignine sont dégradés par des traitements thermiques ou par des micro-organismes notamment dans les phénols indiqués dans le tab. 23, que l'on trouve de ce fait dans beaucoup d'aliments et également dans des produits fumés à base de viandes et de poissons. Ces derniers produits, mais également les boissons alcoolisées et le beurre, sont des exemples où l'arôme est augmenté par des concentrations faibles de certains phénols. Lors d'essais-modèles (tab. 24), les phénols ont été détectés, apparus lors de la pyrolyse de certains acides phénoliques. Pour expliquer de telles réactions, qui surviennent par ex. lors de la torréfaction du café ou du malt, on suppose que des radicaux formés thermiquement initient la dégradation des acides phénoliques; par ex. de l'acide férulique (fig. 22).

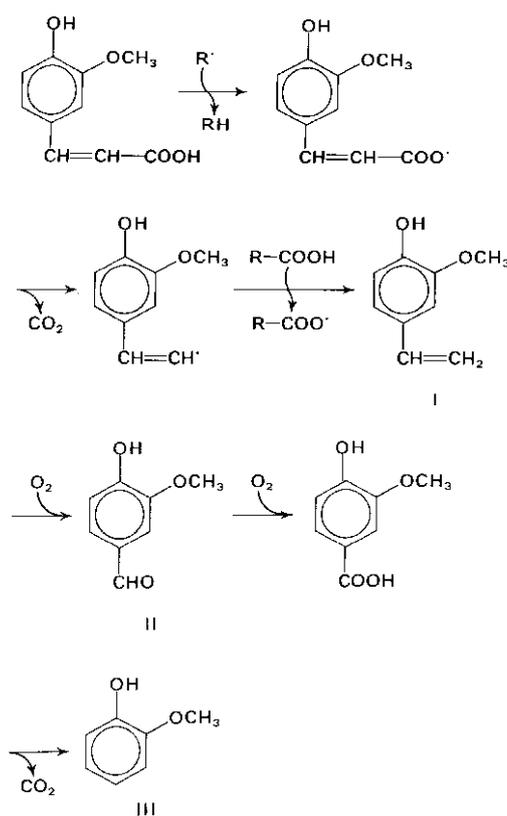
Lors de la pasteurisation du jus d'orange, du p-vinylguajacol peut également se former à partir de l'acide férulique et provoquer, dans des concentrations d'env. 1 mg/kg, un arôme "vieux".

**Tableau 23** Phénols dans des produits alimentaires

Nom	Qualité aromatique	Seuil d'arôme ( $\mu\text{g/kg, eau}$ )	Produit alimentaire concerné
p-crésol	fumé	55	café, sherry, lait, cacahuètes grillées, asperge
4-éthylphénol	ligneux		lait, sauce de soja, cacahuètes grillées, tomates, café
guajacol	fumé, brûlé, doux	3	café, lait, Knäckebrot, viande (rôtie)
4-vinylphénol	fort, fumé	10	bière, lait, cacahuètes grillées
2-méthoxy-4-vinylphénol	clou de girofle	5	café, bière, pomme (cuite), asperge
eugenol	épicé	6	pulpe de tomate, vin, prunes, cerises
vanilline	vanille	20	vanille, rhum, café, asperges (cuites), beurre

**Tableau 24** Pyrolyse d'acides phénoliques (T: 200°C; air)

Acide phénolique	Produit	Distribution (%)
Acide férulique	4-vinylguajacol	79,9
	vanilline	6,4
	4-éthylguajacol	5,5
	guajacol	3,1
	3-méthoxy-4-hydroxy-acétophénone (acétovanillon)	2,6
	isoeugenol	2,5
Acide sinapin	2,6-diméthoxy-4-vinyl-phénol	78,5
	syringaldéhyde	13,4
	2,6-diméthoxyphénol	4,5
	2,6-diméthoxy-4-éthylphénol	1,8
	3,5-diméthoxy-4-hydroxy-acétophénone (acétosyringon)	1,1

**Figure 22** Dégradation thermique d'acide férulique. 4--vinylguajacol (I), vanilline (II), guajacol (III)

## 3.2. Réactions enzymatiques

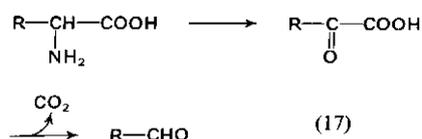
Une multitude de réactions conduisent à la formation d'arômes. Elles se produisent au cours du métabolisme normal d'animaux, de plantes et de micro-organismes. En plus, les réactions enzymatiques, qui interviennent uniquement après la destruction du tissu - par ex. en réduisant des fruits et légumes en petit morceaux -, ont une grande influence sur la formation d'arômes. Des enzymes peuvent en outre participer indirectement à la formation d'arômes via des intermédiaires - par ex. des acides aminés provenant de protéines, du sucre provenant de polysaccharides et de l'o-chinon provenant de substances phénoliques -, qui réagissent ensuite par voie non enzymatique sur des arômes. Des enzymes renforcent de cette manière l'arôme, par ex. dans le pain, la viande, la bière, le thé et le cacao.

### 3.2.1. Substances carbonyles, alcools

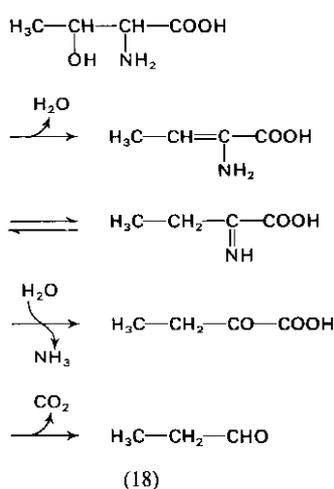
Les acides gras et les acides aminés sont précurseurs de toute une série d'aldéhydes, alors que la dégradation d'hydrates de carbone ne fournit que de l'éthanal comme substance carbonyle volatile.

Dans les fruits et légumes, les acides linoléiques et linoléiques sont dissociés de manière oxydative par des lipoxygénases seuls ou en combinaison avec une lyase d'hydroperoxyde, en formant des aldéhydes, comme l'hexenal, le 2-trans-hexenal, le 3-cis-hexenal et/ou le 2-trans-nonanal, le 3-cis-nonanal, le 2-trans,6-cis-nonadienal et le 3-cis,6-cis-nonadienal. Ces aldéhydes et les alcools y relatifs n'apparaissent souvent que lors de la fragmentation, à la pénétration de l'oxygène dans le tissu.

Les lipoxygénases et les hydroperoxydlyases provenant de champignons montrent par contre une autre spécificité de réaction. De l'acide linoléique, dominant dans les lipides de champignons, est dissocié de manière oxydative en acide R(-)-1-octen-3-ol et 10-oxo-(E)-8-decen. L'alcool allyle est oxydé dans une faible mesure par l'oxygène de l'air en formant de la cétone correspondante, responsable (en raison de son seuil d'arôme cent fois plus bas avec l'alcool) de l'arôme de champignon des champignons frais. Les aldéhydes créés par la dégradation-*Strecker* peuvent également se former à partir du métabolisme des acides aminés indiqués dans le tableau 13, si une décarboxylation mineure se joint à la transamination ou à la désamination oxydative en l'acide 2-oxo:



Par contre la thréonine est déshydratée; la décarboxylation crée du propanal:

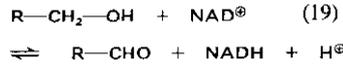


Des aldéhydes dérivés d'acides aminés apparaissent souvent dans des aliments végétaux ou fermentés. Des analyses de la levure *Saccharomyces cerevisiae* montrent que la formation de 2-méthylpropanal, 2- et 3-méthylbutanal en tant que produit secondaire n'est pas importante lors de la dégradation, mais surtout lors de la synthèse de valine, de leucine et d'isoleucine.

La fig. 23 montre que l'acide 2-oxo-butyrique, formé comme indiqué ci-dessus notamment par la thréonine, peut être transformé en isoleucine. Le butanal et 2-méthylbutanal sont également formés.

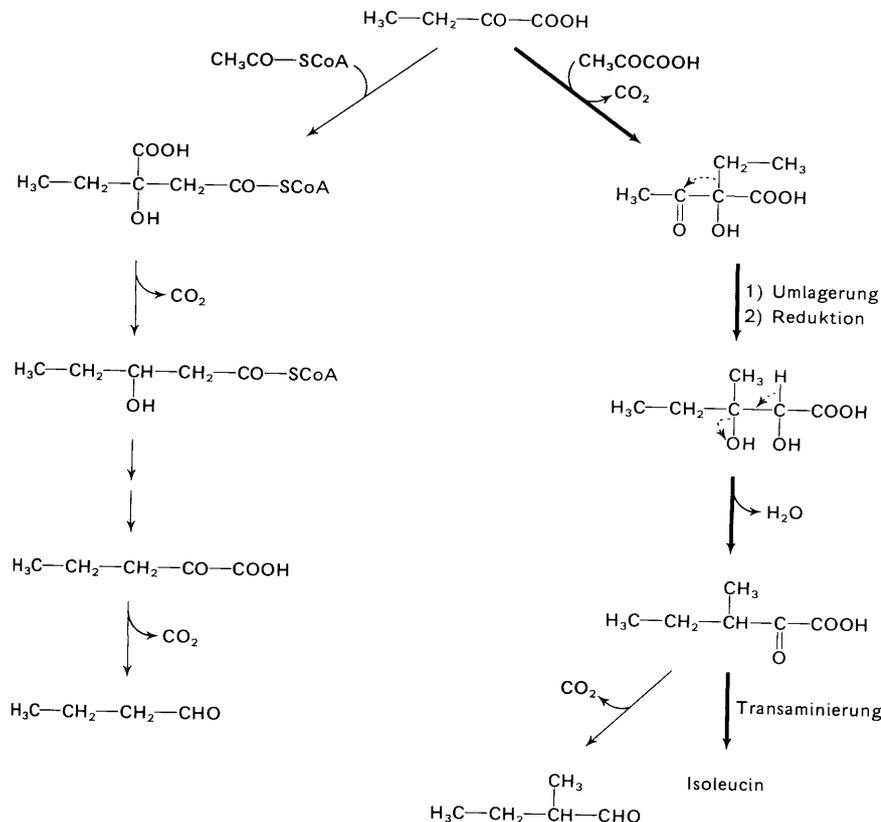
L'acide 2-acétolactique, formé par la condensation de deux molécules de pyruvat, est le produit intermédiaire sur le chemin de la valine et de la leucine (fig. 24). Il est également décarboxylé à l'acétoïne, précurseur du diacétyl. Au niveau de l'acide 2-oxo-3-méthyl-butérique, le métabolisme se divise en 2-méthylpropanal et, pour l'acide 2-oxo-4-méthylvalérien, en 3-méthylbutanal (fig. 24).

Il a été prouvé, notamment avec l'orange, qu'une enzyme peut décarboxyler les acides 2-oxo-carboniques en formant des aldéhydes. Le tab. 25 montre la spécificité de substrat. Des déshydrogénases d'alcool peuvent réduire les aldéhydes (provenant du métabolisme de l'acide gras et de l'acide aminé) en alcools correspondants:



Dans les plantes et les micro-organismes, la formation d'alcool par des aldéhydes est fortement favorisée par la position d'équilibre de la réaction et le NADH prépondérant par rapport au NAD<sup>⊕</sup>. La spécificité des enzymes est toutefois très différente. Des aldéhydes >C<sub>5</sub> ne sont réduits que lentement. Ainsi ils peuvent être prépondérants par rapport à l'alcool correspondant si, lors de la fragmentation oxydative des acides gras susmentionnés, ils ont été créés très rapidement.

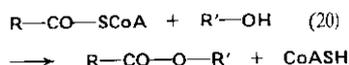
**Figure 23** Formation d'aldéhydes lors de la biosynthèse de l'isoleucine - → voie principale, → voie secondaire.



### 3.2.2. Hydrocarbures, ester

Les fruits et légumes (entre autres l'ananas, la pomme, la poire, la pêche, le fruit de la passion, le kiwi, le céleri, le persil) contiennent des hydrocarbures C<sub>11</sub> insaturés, qui jouent un rôle dans l'arôme. Des 1,3-trans,5-cis-undécatrien et 1,3-trans,5-cis,8-cis-undécatrien sont particulièrement intéressants. Avec des seuils de concentration très bas, ils ont un arôme "baume", "pin", "épicé". On suppose que les hydrocarbures sont formés à partir des acides gras insaturés par l'oxydation β, la catalyse de lipoxygénase, l'oxydation du radical en ion de carbonium et la décarboxylation. La formule 21 indique la manière hypothétique de la formation du 1,3-trans,5-cis-undécatrien à partir de l'acide linoléique.

Des esters, qui font partie des arômes importants dans certains fruits, sont synthétisés dans des cellules intactes:



L'acyl-CoA est issu de l'oxydation β d'acides gras, le cas échéant également du métabolisme d'acides aminés. La fig. 25 montre l'hypothèse de la formation de l'éthylester d'acide 2-trans,4-cis-decadien à partir de l'acide linoléique, important pour l'arôme de la poire.

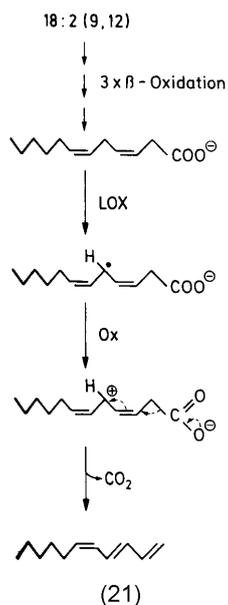


Tableau 25 Spécificité de substrat d'un acide carbonique 2-oxo-décarboxylase du jus d'orange

Substrat	V <sub>rel</sub> (%)
Pyruvate	100
2-oxo-acide butyrique	34
2-oxo-acide valériane	18
2-oxo-3-méthyl-acide butyrique	18
2-oxo-3-méthyl-acide valériane	18
2-oxo-4-méthyl-acide valériane	15

**Figure 24** Formation de substances carbonyles par la biosynthèse de la valine et de la leucine. ⇒ voie principale, → voie secondaire métabolisme.

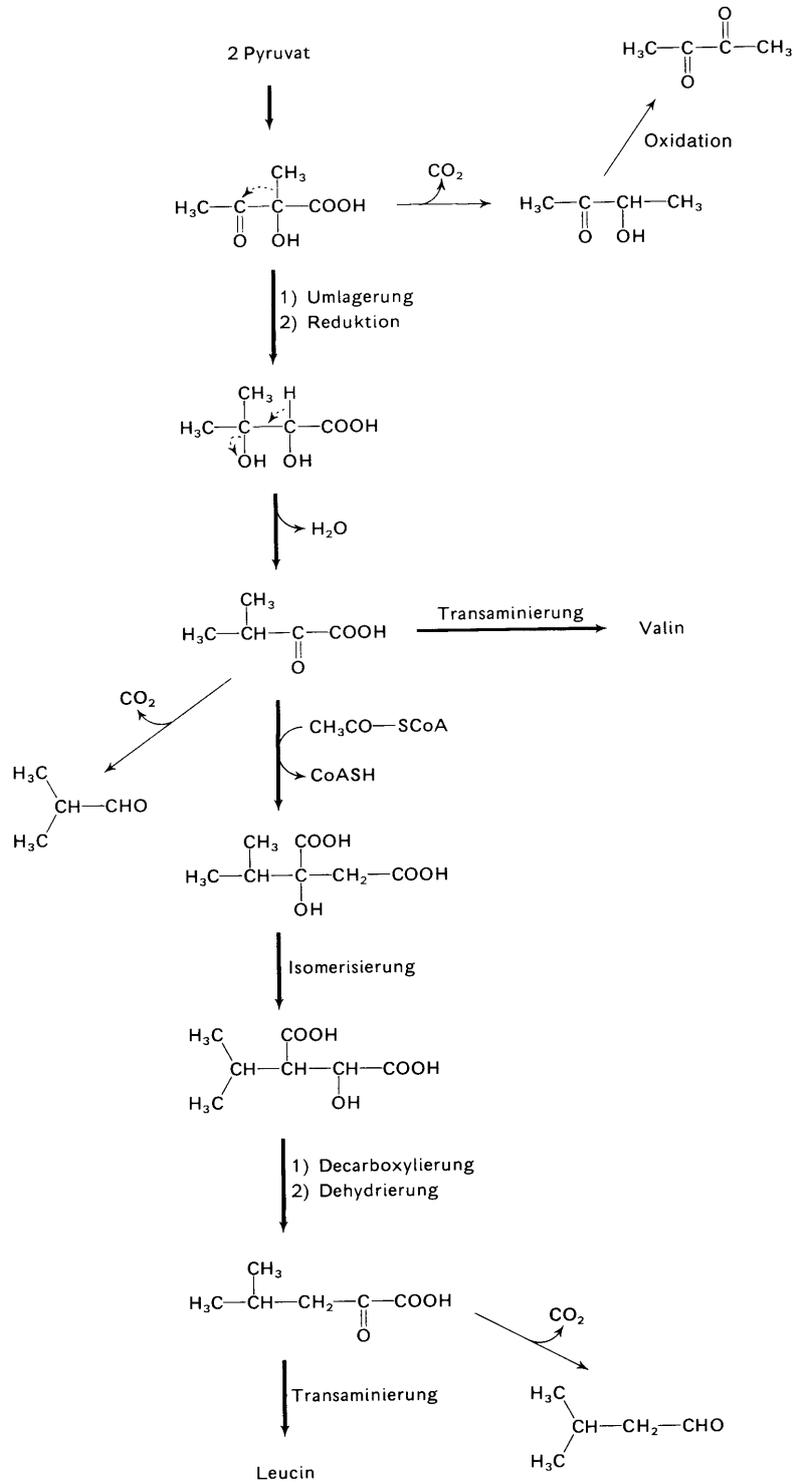


Figure 25 Formation de 2-trans-4-cis-ethylester d'acide decadienique dans la poire.

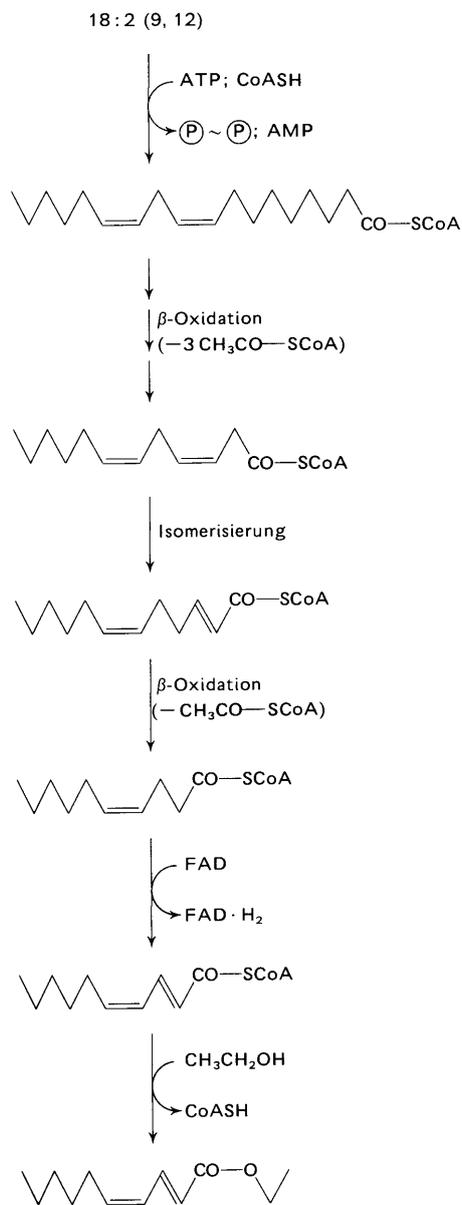
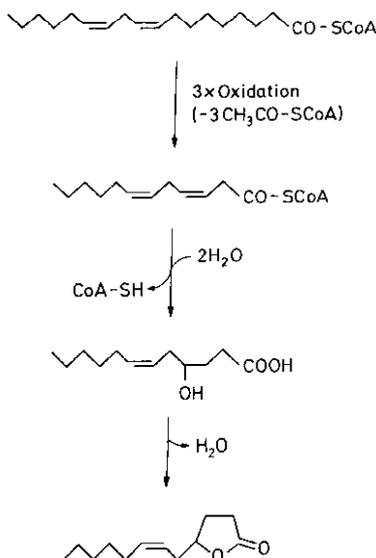


Tableau 26 Seuil d'arômes d'esters

Substance	Seuil d'arômes ( $\mu\text{g/kg, eau}$ )
2-méthyl-propionique-acide-méthylester	7
2-méthyl-butyrique-acide-méthylester	0,25
2-méthyl-propionique-acide-ethylester	0,1
2-méthyl-butyrique-acide-éthylester	0,1
éthylester d'acides butyriques acides-éthylester	1
acide acétique hexylester	2
acide carbonique ethylester	1
acide benzoïque ethylester	60
acide salicylique méthylester	40

Le tab. 26 présente les seuils d'arômes de certains esters ayant une qualité aromatique fruitée. Les valeurs les plus basses ont été trouvées dans des esters méthylisés provenant du métabolisme de

**Figure 26** Formation de (Z)-6-dodecen-γ-lactons



**Tableau 27** Lactons dans des produits alimentaires

Nom	Qualité aromatique	Produit
(Z)-6-dodecen-γ-lacton	gras, noix de coco	produits alimentaires gras, Knäckebröt, pêche
4-nonanolid (γ-nonalacton)	fruité, pêche	produits alimentaires gras
4-décanolid (γ-decalacton)	huileux, pêche	produits alimentaires gras
5-décanolid (δ-decalacton)	sucré	graisse lactique
3-méthyl-4-octanolid (Whisky- ou Quercus-lacton)	noix de coco	boissons alcoolisées

**Tableau 28** Seuil d'arômes des lactons

Substance	Seuil d'arôme (μg/kg, eau)
γ-lactons	
γ-héxalacton	1600
γ-héptalacton	400
γ-octalacton	7
γ-nonalacton	30-65
γ-décalacton	11
γ-dodécalacton	7
δ-lactons	
δ-octalacton	400
δ-décalacton	100
6-pentyl-α-pyron	150

l'isoleucine. Lors du broyage de fruits, par ex. pour en extraire le jus, les esters sont rapidement fractionnés par les hydrolases présents; l'arôme change.

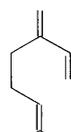
### 3.2.3. Lactons

De nombreux lactons sont présents dans les aliments. Le tableau 27 n'en montre que certains représentants, qui font partie des arômes typiques du beurre et de la graisse de coco, ainsi que d'une

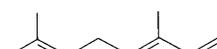
**Tableau 29** Terpènes dans des produits alimentaires

*Monoterpene*

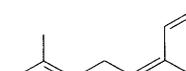
*Acyclisch (einschließlich cyclischer Derivate)*



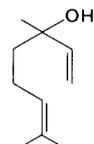
Myrcen (I)



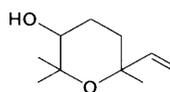
trans-Ocimen (II)



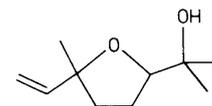
cis-Ocimen (III)



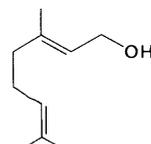
Linalool (IV)



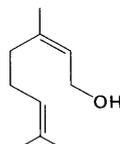
2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-5-hydroxytetrahydropyran<sup>a</sup> (IV a)



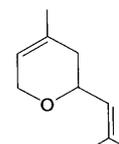
2-Methyl-2-vinyl-5-hydroxyisopropyltetrahydrofuran<sup>a</sup> (IV b)



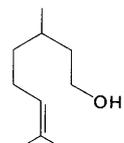
Geraniol<sup>b</sup> (V)



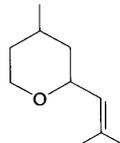
Nerol<sup>b</sup> (VI)



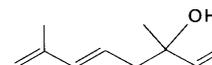
Neroloxid (VI a)



Citronello<sup>b</sup> (VII)

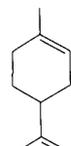


Rosenoxid (VII a)

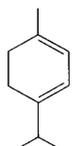


Hotrienol<sup>c</sup> (VIII)

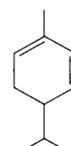
*Monocyclisch*



Limonen (IX)



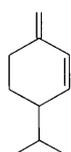
$\alpha$ -Terpinen (X)



$\alpha$ -Phellandren (XI)

série de fruits. Etant donné que les arômes des lactons ont en partie des notes très agréables, ils sont intéressants également pour l'aromatization des aliments. Le seuil d'arôme baisse dans les séries homologues des  $\gamma$ - et  $\delta$ -lactons en augmentant le poids moléculaire (tableau 28).

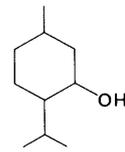
Tableau 29 (suite) Terpènes dans des produits alimentaires



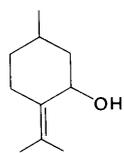
$\beta$ -Phellandren (XII)



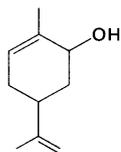
$\gamma$ -Terpinen (XIII)



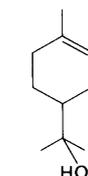
Menthol (XIV)



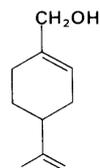
Pulegol (XV)



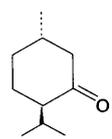
Carveol (XVI)



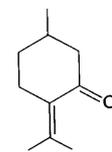
$\alpha$ -Terpineol (XVII)



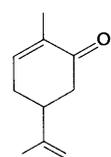
Perillaalkohol (XVIII)



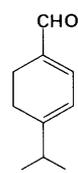
Menthon (XIX)



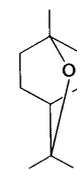
Pulegon (XX)



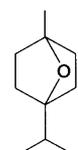
Carvon (XXI)



1,3-p-Menthadien-7-al  
(XXII)

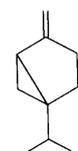


1,8-Cineol (XXIII)

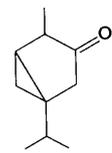


1,4-Cineol (XXIV)

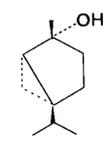
*Bicyclisch*



Sabinen (XXV)

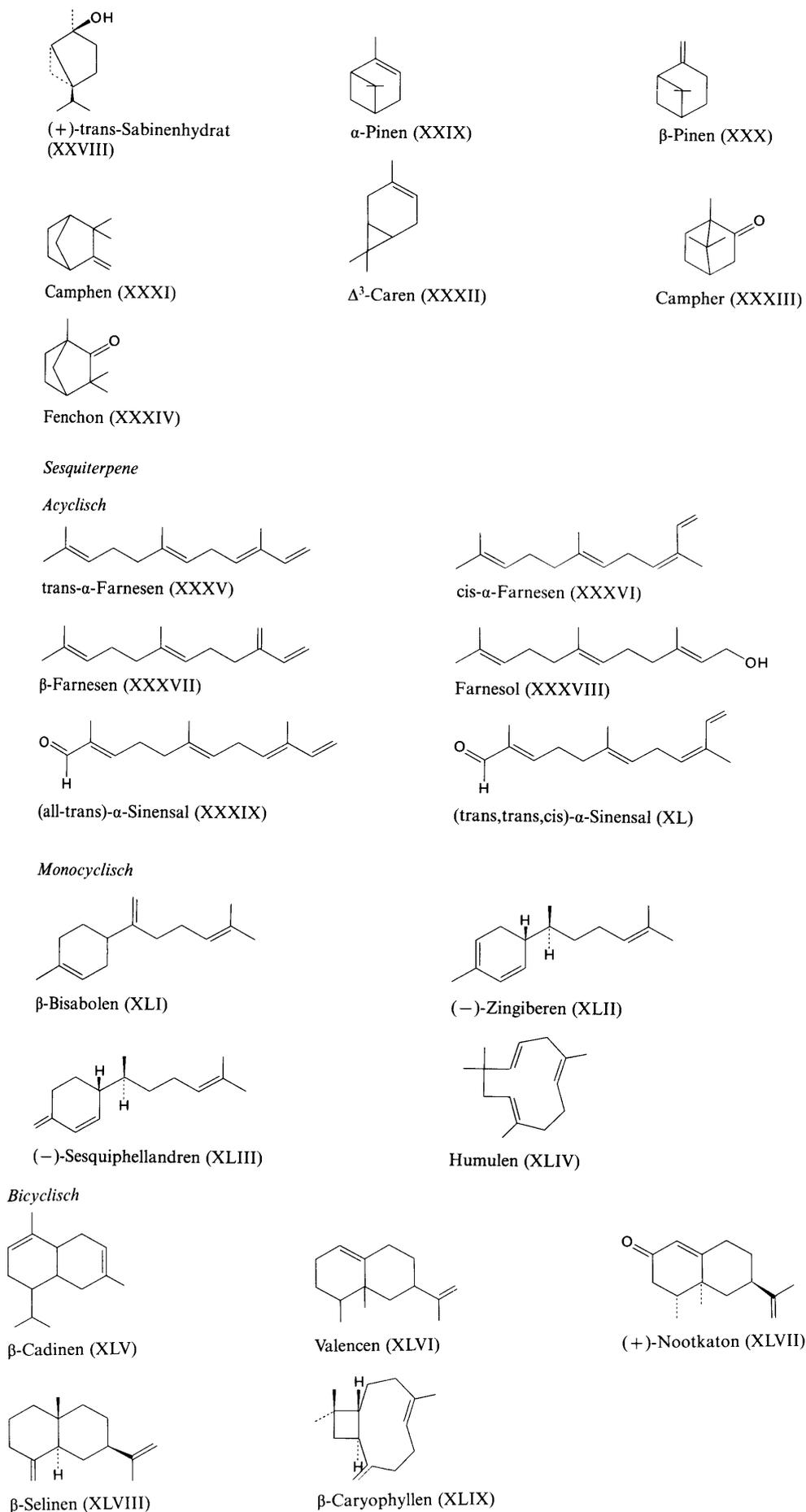


Thujon (XXVI)



(+)-cis-Sabinenhydrat  
(XXVII)

Tableau 29 (suite) Terpènes dans des produits alimentaires



<sup>a</sup> Die Verbindungen werden auch als Pyranlinalooloxid (IV a) und Furanlinalooloxid (IV b) bezeichnet.

<sup>b</sup> Die entsprechenden Aldehyde Geranial (V a), Neral (VI b), Citronellal (VII a) wurden auch gefunden; Citral ist eine Mischung aus Neral und Geranial.

<sup>c</sup> Das 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol wird auch als Hotrienol bezeichnet.

Les lactons sont formés par les acides hydroxydes respectifs. Il s'agit de substances chirales; par ex. le (R)- $\gamma$ -décylacton est prépondérant dans les fruits et le (S)- $\delta$ -décylacton dans la graisse du lait (cf.tab.9).

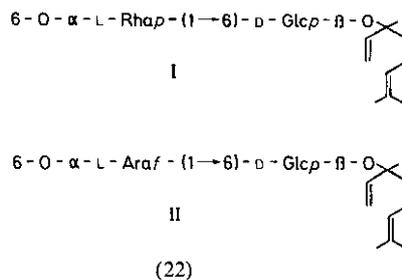
L'acide linoléique est métabolisé comme produit secondaire par le boeuf en formant du (Z)-6-dodécen- $\gamma$ -lactons (fig. 26). Son arôme sucré relève l'arôme du beurre; il est toutefois indésirable dans la viande.

Le Whisky- ou le Quercus-lacton se forment lorsque des boissons alcoolisées sont entreposées dans des fûts en chêne. L'acide octane 3-méthyl-4-(3,4-dihydroxy-5-méthoxybenzoiique) est éliminé du bois qui, après dissociation du reste d'acides benzoïques, est cyclisé en lacton. Les seuils d'arômes des deux cis-Quercus-lactons (3R, 4R et 3S, 4S) sont environ dix fois plus bas que ceux de deux trans-diastéréomères (3S, 4R et 3R, 4S).

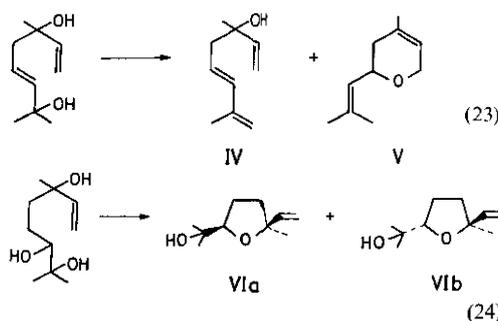
### 3.2.4. Terpènes

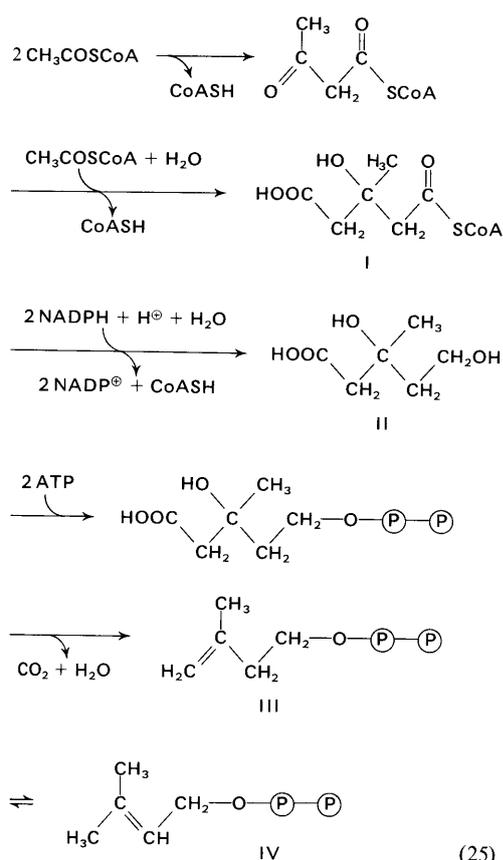
Dans le tableau 29 sont réunis les mono- et sesquiterpènes, qui apparaissent dans les fruits, les légumes, les aromates et le vin. Ils stimulent une large gamme d'arômes, qui sont souvent ressentis comme très agréables (exemples dans le tab. 30). Les seuils d'arômes des terpènes sont très différents les uns des autres (tab. 30). Certains terpènes apparaissent en grandes quantités dans les plantes aromatiques; ils peuvent jouer un rôle important comme "character impact compounds", même lors de seuils d'arômes relativement élevés; par ex. S(+)- $\alpha$ -phellandres dans l'aneth.

Dans des jus de fruits, des monoterpènes se trouvent avec des groupes hydroxy, par ex. linalol, géraniol, nérol, surtout sous forme de glycosides. Des linalol- $\beta$ -rutoside (I) et linalol-6-O- $\alpha$ -L-arabinofuranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (II) ont été détectés dans du jus de raisin et également dans le vin:



Lors du traitement thermique, par ex. la fabrication de confitures, les glycosides de terpènes hydrolysent d'une manière enzymatique ( $\beta$ -glucosidase) ou, sous certaines conditions, par la valeur pH basse des jus. Si, par ce procédé, des terpènes à deux ou trois groupes hydroxydes sont libérés, ils continuent facilement à réagir. Comme exemples, nous avons ici la formation de hotrienol (IV) et de néroloxyde (V), extraits de 3,7-diméthyl-octa-1,5-dien-3,7-diol dans le jus de raisin, et la formation de cis- et trans-furanlinalooloxydes (VI a et VI b) de 3,7-diméthyl-oct-1-en-3,6,7-triol dans le jus de raisin et de pêche.





La plupart des terpènes possèdent un ou plusieurs centres chiraux. La forme optiquement inactive, ainsi que les formes l- et d, de plusieurs terpènes, sont présentes dans diverses plantes. Les énantiomères resp. diastéréomères d'un terpène se différencient en général par les notes aromatiques; par ex., le menthol est décrit (tab. 29/XIV) sous la forme l (1R, 3R, 4S) comme doux-menthol, froid, frais, sous la forme d (1S, 3S, 4R) comme moins froid et frais, mais par contre comme phénolique-médical, amorti avec une note inférieure "herbe". Dans le cas du carvon (tab. 29/XXI), l'arôme de la forme R(-) est "menthé" et de la forme S(+) "cumin".

Certains terpènes oxydent facilement lors de l'entreposage de produits alimentaires; des exemples se trouvent dans le tableau 4.

La biosynthèse de terpènes ne pouvant s'effectuer que par des plantes et par certains micro-organismes, part de l'acétyl-CoA. Trois molécules condensent en 3-hydroxy-3-méthylglutaryl-CoA (I) qui, après l'hydrolyse et la réduction, se transforme en acide mévalonique (II). La phosphorylation et la fission de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O conduisent à l'isopentenylidiphosphate (III), qui est partiellement transposé en diméthylallylpyrophosphate (IV) (cf. form 25). De IV ressort facilement un cation, qui réagit avec la liaison double de III (cf. form 26).

L'élimination d'un proton donne un géranyldiphosphate (V), la substance-clé sur le chemin qui mène aux monoterpènes. Par l'addition d'un autre molécule III, le V est prolongé en farnesylidiphosphate (VI), dont dérivent les sesquiterpènes (cf. form 26).

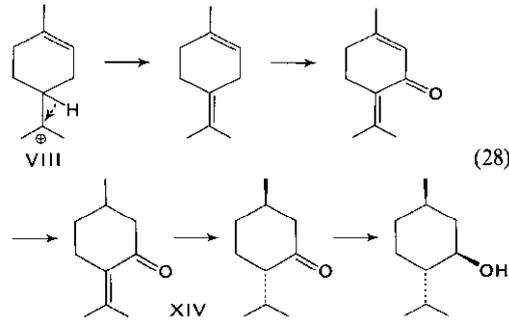
Tandis que des monoterpènes acycliques peuvent également se former à partir de V (par ex. géraniol

**Tableau 30** Caractéristiques sensorielles de certains terpènes

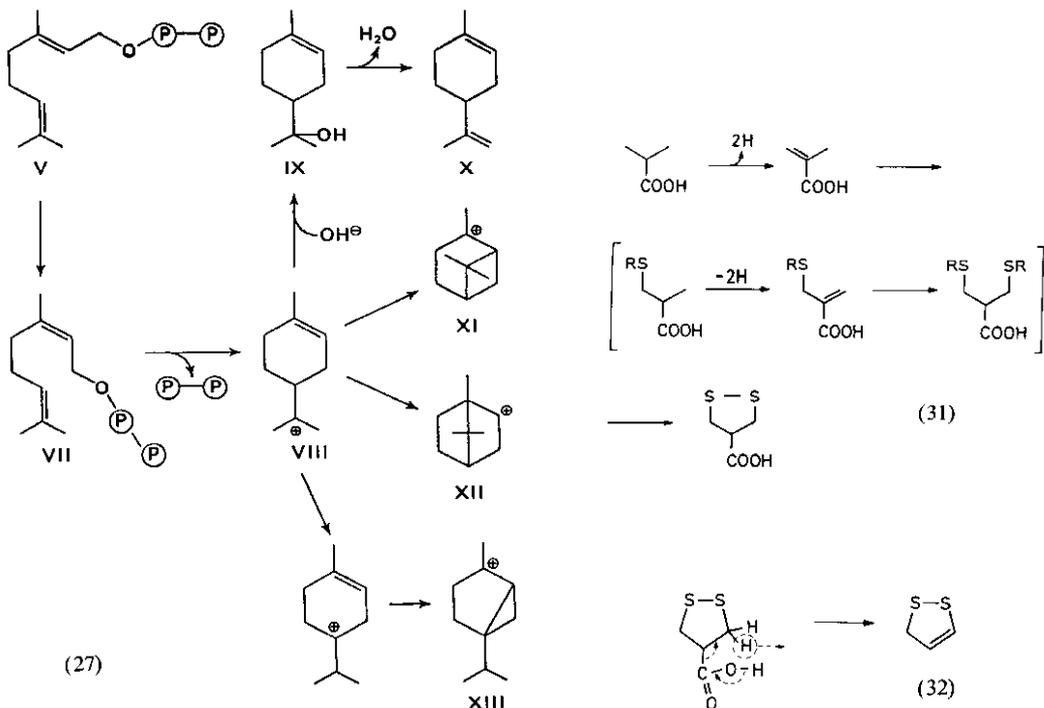
Substance	Qualité aromatique	Seuil d'arôme (µg/kg, eau)
myrcène (I)	herbes, métallique	14
linalol (IV)	fleuri	6
cis-furanlinalool-oxyde (IV b)	bois doux	6000
géraniol (V)	rose	40
géraniol (V a)	citrus	32
citronellol (VII)	rose	40
oxyde de roses (VII a)	géranium	0.5
R(+)-limonène (IX)	citrus	200
R(-)-α-phellandren (XI)	terpènes, médical	500
R(+)-α-phellandres (XI) landren (XI)	aneth, herbe	200
α-terpinéol (XVII)	lilas, pêche	330
1,8-cinéol (XXIII)	épicé, camphre	12
(all-E)-α-sinensal (XXXIX)	orange	0.05
(-)-β-caryophyllen (XLIX)	épicé, sec	64

par l'hydrolyse de V), une cyclisation n'est possible qu'après l'isomérisation trans→cis de V en nérylpyrophosphate (VII). Ce procédé interrompt la prolongation en chaîne susmentionnée et la cyclisation suivante est catalysée par une cyclase.

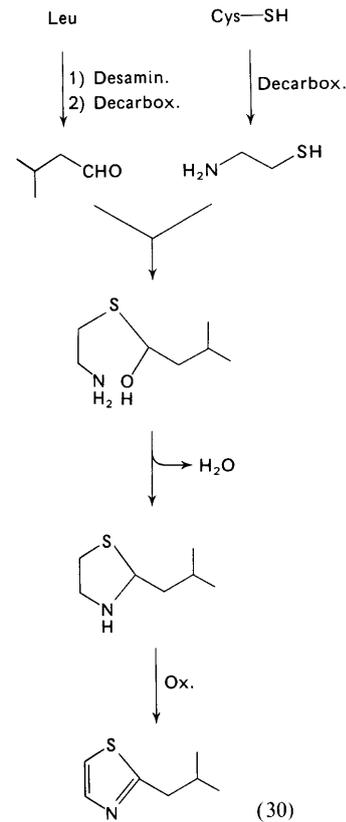
On admet que la cyclisation se fait via un cation (VIII) dont dérivent les terpènes avec la structure de menthane, comme le  $\alpha$ -terpionéol (IX) et limonènes (X) et les bicycliques pinans (XI), borans (XII) et thujans (XIII). Les fonctions d'oxygène sont introduites par oxydation dans la structure C terminale des terpènes, exception faite pour l'addition d'un OH<sup>-</sup>-ion aux cations apparaissant comme intermédiaires. Le (-)-Menthol (XIV) est formé à partir du cation VIII dans les feuilles de menthe de la manière suivante:



La biosynthèse des sesquiterpènes est également induite par une transposition trans → cis (cf. form 29). Une quantité de possibilités de réactions ressort pour le cation intermédiaire (XVI) ainsi créé du cis-farnesylpyrophosphate (XV), délimité par la longueur de la structure C et les trois liaisons doubles y figurant. Seules les voies du métabolisme ont été choisies ici, qui seront postulées pour la formation du  $\beta$ -bisabolène (XVII) et du  $\beta$ -canine (XIX) (cf. form 29).



### 3.2.5. Substances soufrées volatiles



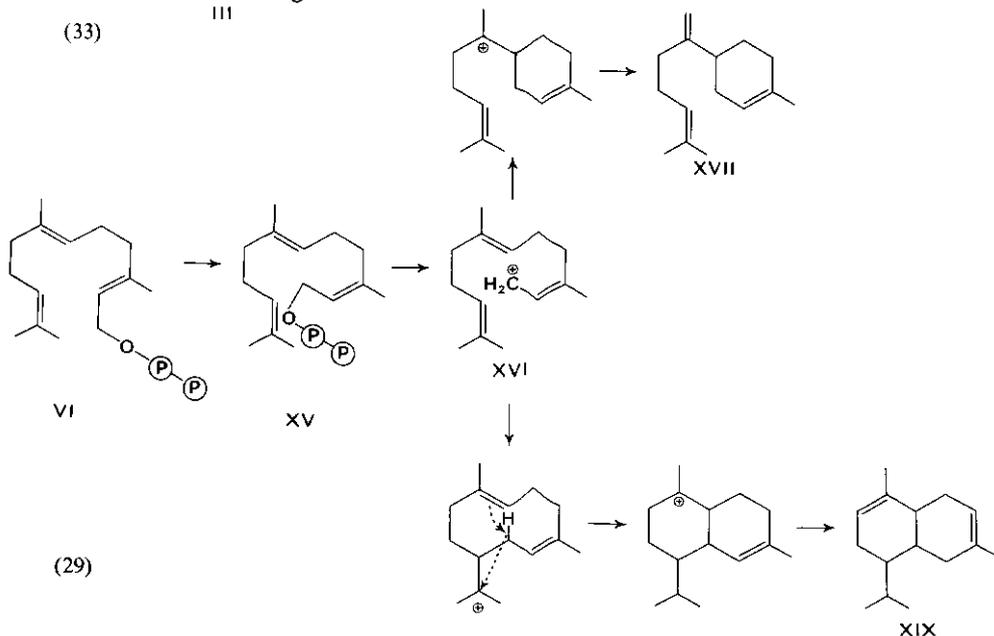
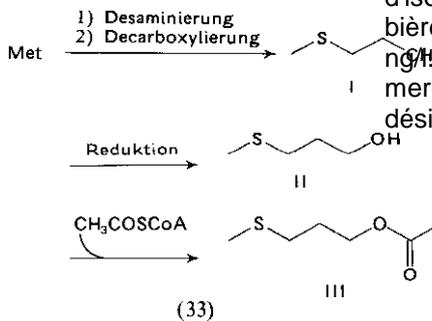
Dans certains légumes, l'arôme est provoqué par des substances soufrées volatiles formées par des réactions enzymatiques. Les légumes des familles *Brassicaceae* et *Liliaceae*, dont les arômes sont formés par la dégradation de glucosinolates, resp. S-acyl-cystéine-sulfoxydes, en sont des exemples.

Le 2-isobutylthiazol (tab. 18/IV), une substance importante, intervient dans l'arôme de la tomate et provient probablement du métabolisme secondaire de la leucine et de la cystéine (cf. form 30).

L'acide iso-butérique est à l'origine de la présence d'acide aspartique dans les asperges (1,2-dithiolan-4-acide carbonique). Il est déshydrogéné et devient de l'acide méthacrylique, qui additionne un nucléophile encore inconnu contenant du S (cf. form 31). A la cuisson, l'acide aspartique est oxydativement décarboxylé en un 1,2-dithiocyclopentène (cf. form 32), qui participe à l'arôme de l'asperge.

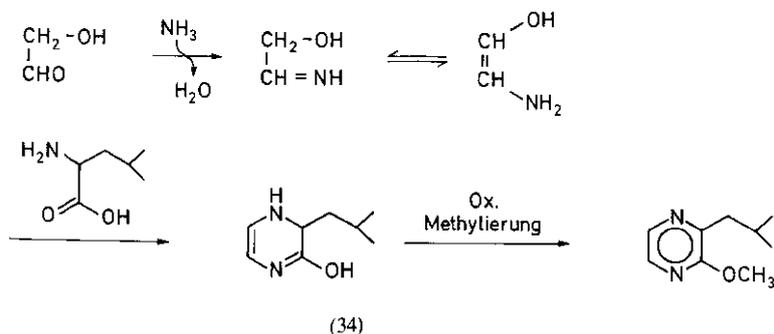
Des substances soufrées volatiles provenant de la méthionine sont formées, lors de la fabrication du vin et de la bière, par le métabolisme de micro-organismes (cf. form 33), par ex. le méthional (I), le méthiolol (II) et le propylester de l'acide acétique 3-(methylthio)-propylester (III).

Des thioles tertiaires (cf. tab 31) font partie des substances aromatiques intensives. En faibles concentrations, telles qu'elles apparaissent dans les aliments, l'arôme est fruité; en augmentant la concentration, il devient "urine de chat", arôme appelé "catty odorants". Des thioles tertiaires ont été décelés dans deux sortes de fruits, dans l'huile d'olives et dans le café torréfié (tab 31). Ils participent activement à l'arôme et ont probablement été formés par l'addition de sulfure d'hydrogène au métabolites du métabolisme d'isoprène. Le 3-mercapto-3-méthylbutylformiat est indésirable dans la bière, car il provoque un défaut d'arôme déjà aux concentrations >5 ng/l. Un autre représentant de cette classe de substances, le 4-mercapto-4-méthyl-2-pentanone, a été identifié comme produit de désintégration d'une contamination par solvants.



### 3.2.6. Pyrazines

Le paprika (*Capsicum annuum*) et le chili (*Capsicum frutescens*) contiennent du 2-isobutyl-3-méthoxypyrazine (tab. 20/VIII) dans des concentrations élevées. Leur biosynthèse à partir de la leucine est expliquée par l'hypothèse suivante:



Le 2-sec-butyl-3-méthoxypyrazine est un arôme typique des carottes.

Les pyrazines sont également formés par des micro-organismes. On a analysé notamment le 2-isopropyl-3-méthoxypyrazine comme étant un produit du métabolisme de *pseudomonas perolans* et de *pseudomonas taetrolens*. Ce pyrazine est responsable de l'arôme moisi-terreux des oeufs, des produits laitiers et des poissons.

## 4. INTERACTIONS AVEC D'AUTRES SUBSTANCES

Des interactions, notamment avec des lipides, des protéines et des hydrates de carbone influencent la rétention des substances volatiles dans l'aliment et agissent sur les concentrations dans la phase gazeuse et de ce fait sur l'intensité et la qualité de l'arôme. Vu que les proportions dans les aliments sont indéfinissables, on essaie de déterminer, par des analyses-test, l'origine et l'importance des interactions. En ce qui concerne une aromatisation et le comportement des arômes lors de la fabrication et l'entreposage des aliments, il est important de disposer de connaissances au sujet des affinités entre les arômes et la matrice des aliments.

### 4.1. Lipides

Dans une émulsion H/E, le coefficient de distribution K de l'arôme est en relation avec l'efficacité aromatique:

$$K = \frac{c_o}{c_w}; \quad (35)$$

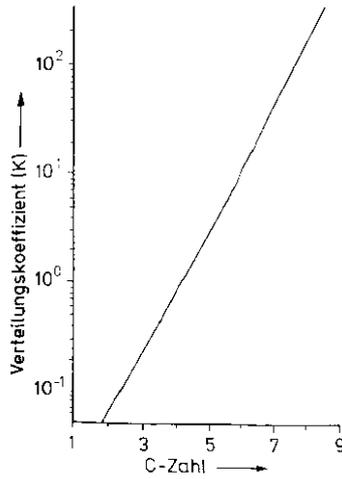
$c_o$  : concentration de l'arôme dans l'huile  
 $c_w$  : concentration de l'arôme dans la phase aqueuse

Lors d'une série homologue, p. ex. avec les n-alcanols dans la figure 27, K augmente avec la longueur de chaîne montante. L'augmentation de la solubilité dans la phase grasse est proportionnelle à l'augmentation de l'hydrophobicité provoquée par la prolongation de la chaîne. La pression de la vapeur réagit à l'inverse; elle baisse également avec une hydrophobicité augmentante de l'arôme et avec une participation des lipides de l'émulsion H/E; le seuil d'arôme augmente en conséquence.

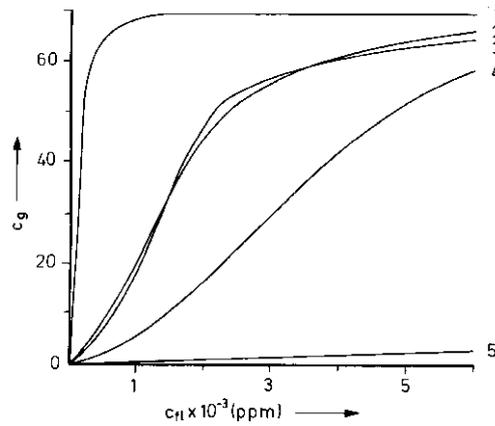
Tableau 31 Thioles tertiaires dans des produits alimentaires

Nom	Seuil d'arôme ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , eau)	Produit
3-mercapto-3-méthyl-2-pentanone	0,0007	café torréfié
4-methoxy-2-méthyl-2-butanthiole	0,00002	huile d'olives, cassis
3-mercapto-3-méthyl-butylformiat	0,003	café torréfié
l-p-menthen-8-thiole	0,00002	pamplemousse

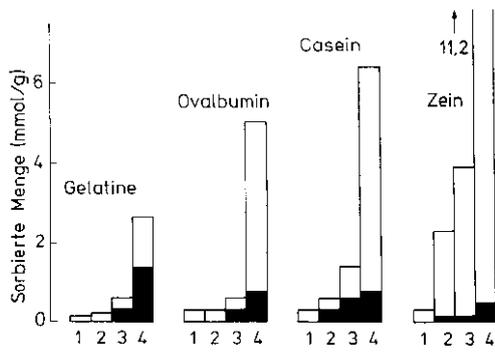
**Figure 27** Distribution des n-alcanols dans le système à deux phases huile/eau.



**Figure 28** Influence du milieu sur la concentration de 2-Heptanon dans la phase gazeuse. 2-Heptanon seul (1), dans de l'eau (2), dans du lait maigre (3), dans du lait entier (4), dans de l'huile.  $c_{fl}$ : concentration dans le liquide;  $c_g$ : concentration dans la phase gazeuse (hauteur du signal de détection selon l'analyse "headspace")



**Figure 29** Sorption de substances volatiles dans les protéines à 23°C. hexane (1), ethylester d'acide acétique 2), acétone (3), éthanol (4) □+■ sorption maximale; ■:après désorption.



La relation mentionnée en dernier dans la fig. 28 est claire. La solubilité du 2-heptanone est plus grande dans le lait entier que dans le lait maigre, qui se comporte dans ce cas comme l'eau. Par contre, si de l'huile fait office de solvant (fig. 28), la concentration du 2-heptanone dans la phase gazeuse est la plus faible. Des essais avec des n-alcools ont montré qu'avec une longueur de chaîne croissante la vitesse à laquelle les substances volatiles dans une émulsion H/E passent de l'huile à la phase aqueuse augmente. Une augmentation de la viscosité de l'huile ralentit le passage.

## 4.2. Protéines, polysaccharides

La fig. 29 montre la sorption de certaines substances volatiles dans différentes protéines. L'éthanol lie les plus grandes quantités, probablement via des ponts H. Des régions hydrophobes dans les protéines pourraient être responsables des liaisons d'arômes non polaires. Une proposition d'évaluation des données provenant d'analyses de sorption d'arômes dans des biopolymères émane de la loi d'action de masse. Si un biopolymère B possède un groupe pouvant lier une molécule d'arôme A, cela donne:

$$K = \frac{(BA)}{c_f \cdot (B)} \quad (36)$$

**K = constante de liaison séparée**

**c<sub>f</sub> = concentration de molécules d'arômes libre**

$$(BA) = K \cdot c_f \cdot (B) \quad (37)$$

Pour le calcul du nombre moyen de molécules d'arômes liées par une molécule biopolymère, il faut introduire la capacité de liaison r:

$$r = \frac{(BA)}{(B) + (BA)} \quad (38)$$

Dans l'équation (form 38) la concentration du complexe BA est substituée selon l'équation (form 37):

$$r = \frac{K \cdot c_f \cdot (B)}{(B) + K \cdot (B) \cdot c_f} = \frac{K \cdot c_f}{1 + K \cdot c_f} \quad (39)$$

Si un biopolymère ne lie pas uniquement une molécule A mais possède plusieurs groupes liant n, qui sont indépendants entre eux et égaux, l'on obtient pour r une valeur n-fois plus grande et l'équation (form 39) devient:

$$r = \frac{n \cdot K \cdot c_f}{1 + K \cdot c_f} \quad (40)$$

$$\frac{r}{c_f} = K \cdot n - K \cdot r = K' - K \cdot r$$

**K' = Gesamtbindungskonstante (41)**

L'évaluation des données se fait selon l'équation (41) dans le diagramme graphique  $r/c_f = f(r)$ . Trois cas limites sont à observer:

- Une ligne droite (fig. 30,a) montre qu'il y a une seule région d'affinité dans le polymère avec des points de liaison n, équivalents et indépendants entre eux. Les intersections des lignes droites avec l'abscisse et l'ordonnée donnent n, respectivement K'.
- Une ligne droite parallèle à l'abscisse (fig. 30,b) apparaît si la constante de formation de liaison unique K est petite et n grande. Dans ces cas spéciaux l'équation (form 41) devient:

$$r = K' \cdot c_f \quad (42)$$

- Une courbe (fig. 30, c) assimilée à deux droites (fig. 30, d) montre deux constantes de formation de liaison K'<sub>1</sub> et K'<sub>2</sub>, et des groupes de liaison n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub>, équivalents et indépendants.

La pente donne K' en traçant r contre c<sub>f</sub>. Un exemple du modèle avec deux régions d'interactions (cas c) est représenté par l'amidon et ses complexes avec des arômes. Il faut cependant prendre en considération que l'amidon ne lie l'arôme qu'après la cuisson en l'incluant dans des structures hélicoïdales, à la formation desquelles participent non seulement les amyloses, mais également les amylopectines. Le tableau 32 montre les paramètres de liaison de certains arômes.

De nombreux points montrent que les valeurs K' et n<sub>1</sub> comprennent des régions d'interactions à l'intérieur des hélix, tandis que les valeurs K'<sub>2</sub> et n<sub>2</sub> reproduisent des régions d'interactions à la surface de l'hélix. K'<sub>1</sub> est plus grand que K'<sub>2</sub>, c.à.d. les arômes sont liés plus solidement à l'intérieur par des

éléments de glucose. Le quotient  $1/n$  est une mesure pour la grandeur de la région d'interactions. Il augmente naturellement dans les alcools n avec un poids moléculaire augmentant; il est également plus grand à l'intérieur de l'hélice qu'à la surface. On peut partir du principe que les substances complexées ne sont plus entièrement actives en tant qu'arômes.

En ce qui concerne les protéines, un nombre illimité de positions de complexation a été décelé dans une solution aqueuse (cas b). Le tab. 33 indique des valeurs  $K'$  de certains arômes. Les constantes diminuent dans l'ordre des aldéhydes, cétones, alcools. Des substances comme le diméthylpyrazine et l'acide butyrique ne sont pratiquement pas liées. Les aldéhydes, eux, réagissent avec des groupes aminés et SH libres et les forces de liaison secondaires ne sont pas seules à y participer.

Le sérum d'albumine du boeuf et les protéines de soja ont pratiquement le même comportement dans la liaison des arômes (tab. 33). Vu que les deux protéines ont une hydrophobicité semblable, la participation des interactions hydrophobes à la liaison d'arômes par les protéines est visiblement très active.

Figure 30 Adsorption d'arômes par biopolymères - définition graphique des paramètres de liaison.

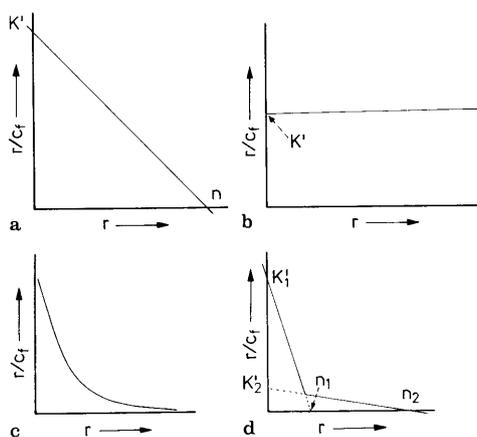


Tableau 32 Adsorption d'arômes dans la fécula de pommes de terre

Composés	$K'_1$	$n_1$	$K'_2$	$n_2$
1-hexanol	5,45	$\cdot 10^1$	0,10	-
1-octanol	2,19	$\cdot 10^2$	0,05	2,15 $\cdot 10^1$
1-décanol	1,25	$\cdot 10^2$	0,04	1,29 $\cdot 10^1$
Acide caprique	3,30	$\cdot 10^2$	0,07	4,35 $\cdot 10^1$
Menthon	1,84	$\cdot 10^2$	0,012	8,97
Menthol	1,43	$\cdot 10^2$	0,007	-
$\beta$ -pinène	1,30	$\cdot 10^1$	0,027	1,81

## 5. AROMATISATION DE PRODUITS ALIMENTAIRES

**Tableau 33** Adsorption d'arômes aux protéines (0,4 % de solvant au pH 4,5)

Arôme	Constante de liaison complète $K' \cdot 10^{-3} (l \cdot mol^{-1})$			
	Sérum d'albumine de boeuf		Protéines de soja	
	20°C	60°C	20°C	60°C
But anal	9,765	11,362	10,916	9,432
Benzaldéhyde	6,458	6,134	5,807	6,840
2-butanon	4,619	5,529	4,975	5,800
1-butanol	2,435	2,786	2,100	2,950
Phénol	3,279	3,364	3,159	3,074
Vanilline	2,070	2,490	2,040	2,335
2,5-diméthyl-pyrazine	0,494			
Acide butyrique	0			

**Tableau 34** Utilisation d'arômes lors de la fabrication de produits alimentaires.

Groupe de produits	Participation (%) <sup>a</sup>
Boissons non alcoolisées	38
Sucrieries	14
"Savoury"-produits <sup>b</sup> , snacks	14
Pâtisserie	7
Produits laitiers	6
Desserts	5
Glaces	4
Boissons alcoolisées	4
Autres	8

<sup>a</sup> indications approximatives

<sup>b</sup> ligne de produits salés, tels que légumes, aromates, viandes

**Tableau 35** Participation des types d'arômes

Type d'arôme	Participation (%) <sup>a</sup>
Citrus	20
Menthe	15
Fruits rouges	11
Vanille	10,5
Viande	10,5
Moût	8,5
Chocolat	8,5
Fromage	5,5
Noix	2,5
Autres	8

<sup>a</sup> Indications approximatives

Des aliments aromatisés sont fabriqués et mangés depuis des siècles, par ex. sucreries, pâtisserie, thé, boissons alcoolisées. Durant les dernières décennies, leur nombre a considérablement augmenté. En Allemagne, il se situe à environ 15 - 20 % de la consommation totale en alimentation. Cette évolution a été provoquée par l'augmentation d'aliments fabriqués industriellement, denrées qui ont partiellement besoin d'une aromatisation parce que certaines matières premières ne sont disponibles qu'en quantités limitées et sont de ce fait d'un prix élevé, ou parce qu'elles subissent une perte d'arôme pendant la fabrication ou l'entreposage. En plus, l'utilisation de nouvelles matières premières, par ex. l'isolat protéique, pour allonger les aliments traditionnels ou pour la fabrication de surrogates alimentaires n'en est qu'au stade des promesses, si véritablement de telles possibilités sont prêtes à l'emploi.

Les boissons non alcoolisées occupent actuellement la première place parmi les aliments aromatisés (tab. 34); les arômes "citrus", "menthe" et "fruit rouge" sont les points forts des types d'arômes (tab. 35).

## **5.1. Matières premières pour des essences**

En Allemagne, les produits aromatisés contiennent env. 60 % d'arômes, isolés à partir de plantes et, de ce fait, appelés arômes "naturels". Parmi les arômes synthétiques utilisés, 99 % sont chimiquement semblables aux naturels ("arômes identiques à la nature") et seulement 1 % env. appartiennent aux arômes artificiels sans exemple naturel.

### *5.1.1. Huiles essentielles*

Des huiles essentielles sont isolées, de préférence par distillation à la vapeur, clarification et séparation de l'eau, dans des parties de plantes, par ex. clous de girofle, noix de muscade, fruits de citrus, de cumin, de fenouil et de cardamome. Dans ce procédé, la pression et la température sont réglées de sorte que les pertes d'arôme par décomposition thermique, oxydation et hydrolyse, soient les plus petites possibles.

Beaucoup d'huiles essentielles, par ex. celles provenant du citrus, contiennent des hydrocarbures de terpènes, qui oxydent et polymèrent ("se résinifient") facilement. Elles sont séparées par une distillation fractionnée, par ex. le limonène de l'huile d'orange. Un fractionnement par distillation est également entrepris pour isoler certains arômes, qui dominent dans des huiles essentielles, par ex. le 1,8-cinéol de l'huile d'eucalyptus, le menthol de l'huile de menthe, l'anéthol de l'essence d'anis étoilé, l'eugénol de l'essence de clou de girofle et le citral de l'huile de litseacuba.

### *5.1.2. Extraits*

Les matières premières qui contiennent peu d'huiles essentielles ou qui subiraient des pertes d'arômes par une distillation à la vapeur d'eau suite à une décomposition ou une solubilité dans la phase aqueuse, sont fractionnées par extraction. Certains condiments et poudres de fruits en sont des exemples. L'hexane, le dichlorméthane, l'acétone, l'éthanol, l'eau ou une huile comestible sont utilisés comme solvant. De bons résultats sont également obtenus avec du CO<sub>2</sub> supercritique. Les solvants volatiles sont presque entièrement séparés de l'extrait par distillation. Outre les lipides et autres substances, l'extrait (résine, absolue) contient souvent plus de 10% d'arômes, qui sont également extractibles avec le solvant utilisé. Une chromatographie ou une séparation par contre-courant peut suivre pour une extraction de fractions d'arômes bien définies. Si le solvant n'est pas séparé, on obtient un autre type d'*extrait*, qui représente, par rapport à une huile essentielles, un moyen d'aromatiser plus faible par facteur de 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup>.

### *5.1.3. Distillats*

Les arômes, qui sont d'une manière générale plus volatiles que la quantité principale de l'eau, sont condensés séparément lors de la concentration distillative de jus de fruits. Par ces distillats on obtient des fractions d'arômes très concentrées.

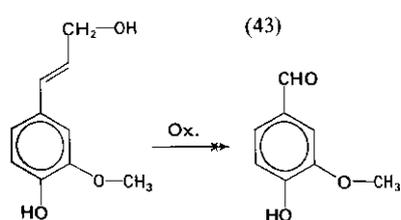
### 5.1.4. Arômes microbiens

Des concentrations d'arôme de fromage à la densité d'arôme 20 fois plus élevée que le fromage normal sont actuellement disponibles. Ils sont fabriqués par un effet combiné de lipases et de *Penicillium roqueforti* à partir de petit-lait et de matières grasses. Outre les acides gras C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, ce sont les 2-heptanons et 2-nonanons qui définissent l'arôme.

### 5.1.5. Arômes synthétiques, "identiques à la nature"

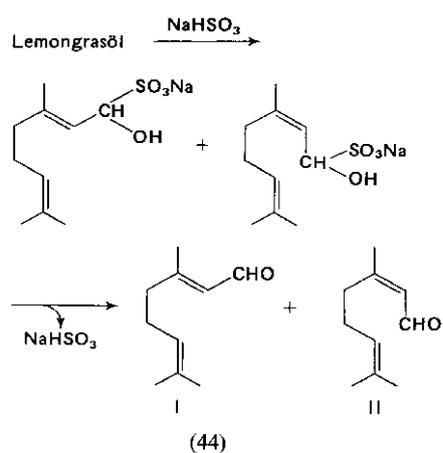
Pour des raisons économiques, seul un nombre restreint d'arômes décelés entre-temps dans des produits alimentaires, est synthétisé. La synthèse est basée sur une matière première naturelle suffisamment abondante et économiquement avantageuse ou sur un produit chimique de base. Regardons quelques exemples:

L'arôme le plus important du monde, la vanilline, est fabriqué principalement par l'hydrolyse alcaline de la lignine (résidu de l'extraction de cellulose) et par la dissociation oxydative de l'alcool coniférylique ainsi formé :

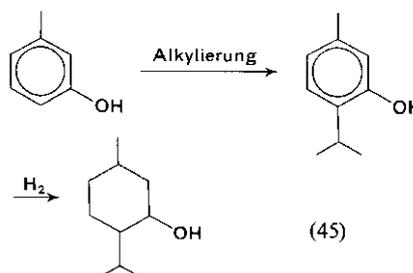


Une analyse <sup>13</sup>C quantitative permet de distinguer la vanilline naturelle de la vanille synthétique. Les données dans le tab. 36 montrent que la répartition <sup>13</sup>C dans la molécule donne plus de renseignements que la teneur <sup>13</sup>C de la molécule entière.

La source la plus importante pour le citral souvent utilisé (mélange de géranial (I) et néral (II)) est l'essence de lemongras (*Cymbopogon flexuosus*), dont il est isolé via le produit d'addition bisulfite (form 44).



L'arôme menthol est principalement fabriqué avec le dérivé pétrochimique m-crésol. Le thymol se forme par alcoylation, hydrogéné au menthol racémique:



Etant donné que le d-menthol diminue la qualité aromatique, un procédé laborieux est nécessaire pour fractionner le racemat et isoler le l-menthol.

**Tableau 36** <sup>13</sup>C-analyse isotopique spécifique à la position de vanilline de différente provenance.

Provenance	R (%) <sup>a</sup> dans			R (%) <sup>a</sup> total
	CHO	Cycle benzénique	OCH <sub>3</sub>	
Vanille	1,074	1,113	1,061	1,101
Lignine	1,062	1,102	1,066	1,093
Guajacol	1,067	1,102	1,026	1,089

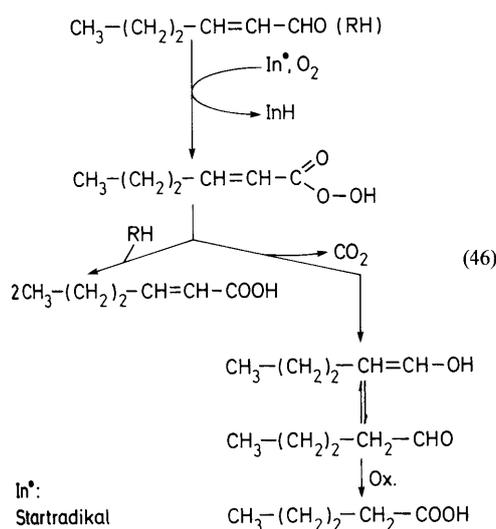
<sup>a</sup> R(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C) décelé par "site-specific natural isotope fractionation"-NMR (SNIF-NMR).

Ecart type: 0,003-0,007.

Les exigences en matière de pureté pour les arômes synthétiques sont extrêmement élevées. Les opérations de purification sont nécessaires pas seulement pour fabriquer un produit, qui normalement ne pose aucun problème de santé, mais également pour séparer les arômes secondaires non désirés. Si le menthol était contaminé avec uniquement 0,01 % de thymol, il serait chargé d'un "off-flavour" phénolique, vu que que le seuil d'arôme du thymol est d'un facteur 450 plus bas que celui du l-menthol.

### 5.1.6. Arômes artificiels

Le tab. 37 rassemble quelques arômes artificiels utilisés lors de l'aromatization d'aliments. Le plus important est l'éthylvanilline .



## 5.2. Essences

Le flavoriste compose les essences à partir des matières premières. Indépendamment d'un arôme optimal, il doit tenir compte entre autres d'une éventuelle perte d'arôme lors d'un traitement thermique de l'aliment. Les "formules d'arômes" développées contiennent beaucoup de "know-how" et sont de ce fait très gardées. Pour cette raison, l'exemple dans le tableau 38 ne montre que le principe de la composition de telles essences.

**Tableau 37** Substances n'apparaissant pas dans des produits alimentaires et qui sont utilisées comme arôme.

Nom	Arôme
Ethylvanilline	doux, comme la vanille (2-4 fois plus fort que la vanille)
Ethylmaltol	caramel
Moschus Ambret	musc
Allylphénoxyacétate	miel et ananas
α-amylzimmtaldéhyde	jasmin et fleur de lis
Hydroxycitronellal	doux, fleuri, fleur de lis
6-méthylcumarine	sec, herbes
Propenylguéthol	vanille
Piperonylisobutyrate	doux, fruité, baies

### 5.3. Arômes provenant de précurseurs

Pour les aliments qui subiront un traitement thermique et dont les arômes essentiels se formeront par la réaction-*Maillard*, la tendance va vers un renforcement, resp. un arrondissement de l'arôme par une augmentation de la concentration des précurseurs. Certains précurseurs d'arômes sont soit additionnés directement soit fabriqués lors de la préparation, en libérant les réactifs pour la réaction-*Maillard* avec des hydrolases de protéines et des polysaccharides.

### 5.4. Stabilité des arômes

Les arômes peuvent changer lors de l'entreposage des aliments. Les aldéhydes et les thioles sont particulièrement sensibles; ils oxydent facilement en acides, resp. disulfites. En plus, des aldéhydes insaturés seront dégradés par des réactions, ce que démontrent les exemples 2(E)-hexenal et citral. Les deux aldéhydes sont des moyens importants pour l'aromatisation des notes de chlorophylles, resp. de citrus.

Dans un solvant apolaire, par ex. le triacylglycérade, le 2(E)-hénéal oxyde essentiellement en acide 2(E)-hexen, de plus, des acides butyriques et valériques se forment, ainsi que du 2-penten-1-ol. La formule 46 montre le procédé de réaction aux acides C<sub>6</sub>- et C<sub>5</sub>.

L'autoxydation diminue à une valeur pH acide, comme on la trouve dans les fruits, le 2(E)-hénéal additionne de préférence de l'eau en formant du 3-hydroxyhénéal. En plus, la liaison double isomérisé, en formant entre autres des concentrations faibles de 3(Z)-hénéal. Vu la valeur de seuil très faible, le 3(Z)-hénéal influence bien plus l'arôme que le 3-hydroxyhexanal, dont le seuil est très élevé.

Tableau 38 Comparaison de deux essences d'ananas

Avec des matières premières naturelles	Avec des arômes synthétiques (suite)
686 g de concentré de jus d'ananas	16.4 g d'allylcyclohexylpropionate
300 g de distillat d'écorce d'ananas	16.0 g d'éthylpropionate
10 g d'huile d'orange <sup>a</sup>	13.0 g d'éthylheptanoate
2 g d'huile de levure de vin	8.0 g d'acide butyrique
<u>2 g</u> d'huile de camomille <sup>a</sup>	5.6 g de vanilline
1000 g	4.0 g de citronellylbutyrate
	2.5 g de méthylallylcaproate
<b>Avec des arômes synthétiques</b>	2.0 g de méthyle-β-methylthiopropionate
376 g d'éthylacétate	2.0 g d'allylphénoxy-acétate
112 g d'amylbutyrate	1.0 g de méthylcaprylate
105 g de butylacétate	0.6 g de citral
45 g d'éthylbutyrate	0.3 g de cinnamyl-acétate
36 g d'éthylisovalerate	0.1 g de bornylacétate
28.6 g d'amilacétate	<u>162 g</u> de solvant
22.5 g d'huile d'oranges	1000 g
21.4 g d'allylcapronate	
<u>20.0 g</u> de diethylsebacate	

<sup>a</sup> Contenu en arôme env. 1 %

En milieu acide, par ex. dans le jus de citron, le citral est également instable. La formule 47 montre que le néral réagit par l'équilibre, formé par les stéréo-isomères géranial et néral dans la proportion 65:35. Il cyclirise en p-menth-1-en-3,8-diol labile, qui fractionne facilement l'eau, en formant divers p-menthadien-8-ole. Il s'ensuit une aromatisation en formant des p-cymen, p-cymen-8-ol et  $\alpha$ ,p-dimethylstyrol. Le fractionnement par oxydation de la liaison double <sup>18</sup>, la substance nommée en dernier crée du p-methylacetophenon, qui participe, conjointement avec le p-crésol, activement au défaut d'arôme formé lors du stockage du jus de citron. Le citral est également le précurseur du p-crésol.

En présence de lumière et d'oxygène, les limons et  $\gamma$ -terpines sont également agressés dans l'huile de citrus. Des carvons et toute une série de limons d'hydroperoxydes se forment comme arômes principaux.

## 5.5. Micro-encapsulation des arômes

Par micro-encapsulation, l'arôme peut être protégé contre les changements chimiques mentionnés sous 5.4. Elle se fait par le séchage par pulvérisation ou par extrusion avec des polysaccharides, par ex. gomme *arabicum*, maltodextrine et des amidons modifiés. En outre, il est question d'une formation de complexes d'inclusion en utilisant des cyclodextrines.

Pour le séchage par pulvérisation, les arômes sont émulsionnés dans une solution ou une suspension du polysaccharide qui contient, outre les émulsifiants, également des agents de solubilisation. Lors de l'extrusion, un mélange de polysaccharides, d'arômes et d'émulsifiants est fondu et pressé dans un bain froid, par ex. d'isopropanol.

Les  $\beta$ -cyclodextrine sont entre autres indiqués pour la formation de complexes incluants. Ils sont dilués avec les arômes par réchauffement dans un mélange d'eau/éthanol. Les complexes tombent de la solution refroidie et ils seront filtrés et séchés.

Voici quelques critères pour l'appréciation d'arômes micro-encapsulés: stabilité de l'arôme, teneur en arôme et diamètre moyen de la capsule, ainsi que la quantité d'arôme fixée à la surface de la capsule.

## 6. RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET AROME

### 6.1. Généralités

L'influence des stimulants sur des récepteurs périphériques d'un organisme amène des réponses, caractérisées par leur *qualité* et leur *intensité*. L'intensité est quantifiable, par ex. via les seuils de valeurs. La qualité ne peut être décrite que par comparaison. Il est par ex. possible de créer des groupes de stimulants avec des qualités identiques ou semblables. On parle de qualités primaires ou de modalités si une qualité se montre homogène, c.à.d. si elle ne peut pas être obtenue par superposition de deux ou plusieurs sortes d'informations non identiques.

Le déclenchement de la stimulation se fait dans la région olfactive (*Regio olfactoria*) de la fosse nasale. Le contact entre les substances aromatiques et les glycoprotéines intégrales du type gp95 se fait au niveau des membranes des muqueuses (*Cilia olfactoria*). Le changement de conformation ainsi provoqué de la protéine de la membrane déclenche la cascade de réactions des substances douces.

### 6.2. Eléments structuraux importants

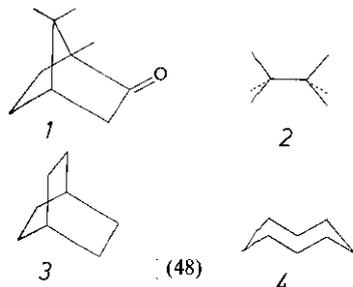
Plusieurs recherches se penchent sur la question de savoir quels sont les éléments structuraux prépondérants pour la création de certaines sensations olfactives et gustatives. Dans ce chapitre et également dans ceux traitant des substances gustatives, il a souvent été question de telles réactions structurales (SAR: Structure-Activity Relationship, QSAR: Quantitative Structure-Activity Relationship). Quelques aspects seront remontrés ici globalement.

Ont une influence sur l'effet des *substances aromatiques*:

- la géométrie de la molécule
- les groupes fonctionnels

### 6.2.1. Géométrie moléculaire

La signification de la géométrie peut être démontrée dans certaines substances "camphrées":

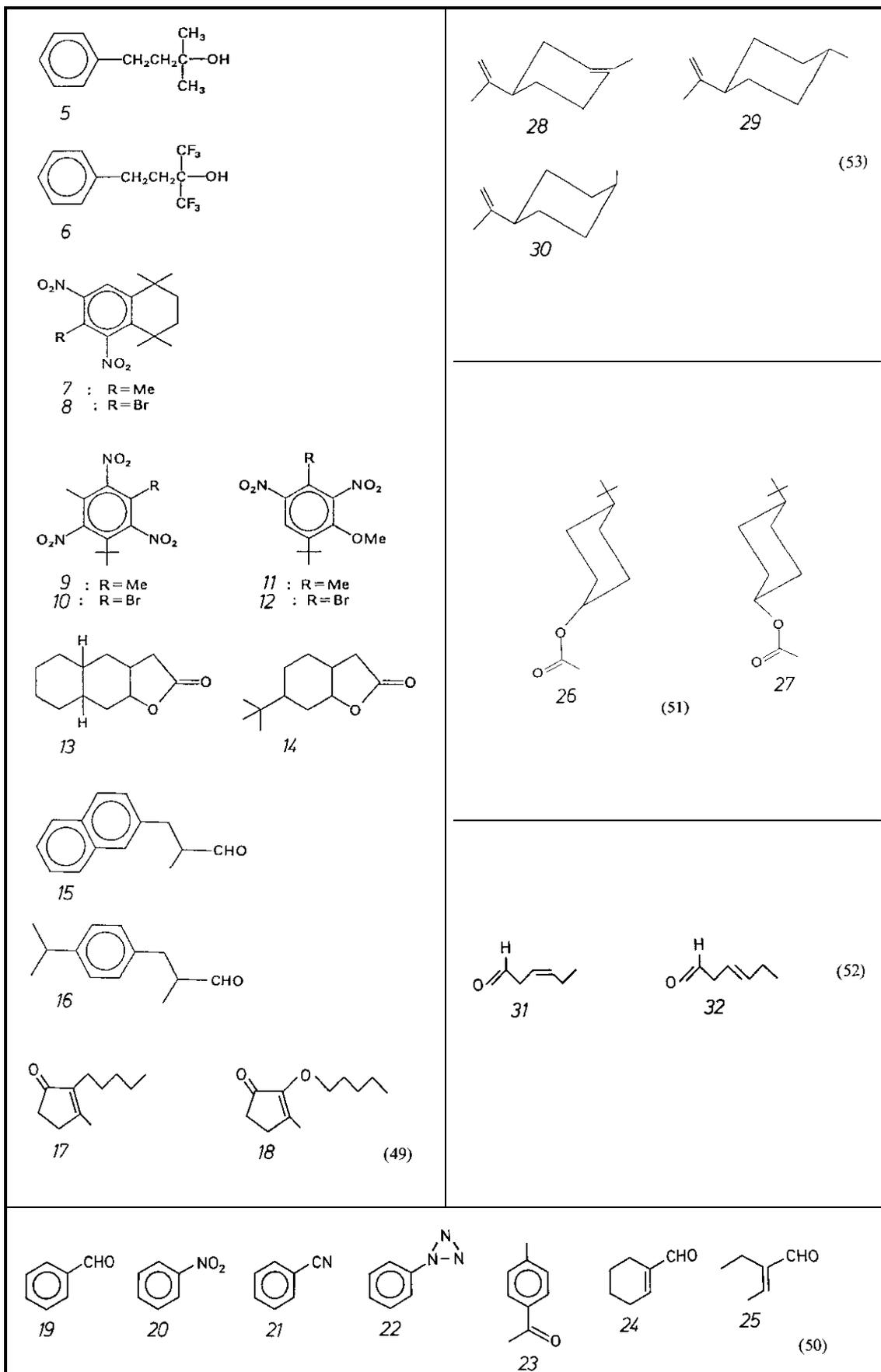


Le 2,2,3,3-tétraméthylbutane (2) et le bicyclooctane (3) ont un arôme semblable à celui du camphre (1). Le cyclooctane (4) ressemble également au camphre, mais pas aussi nettement que les autres substances mentionnées. Ces exemples montrent que ce ne sont pas les groupes fonctionnels qui ont une importance prépondérante pour la qualité aromatique "camphrée", mais la forme compacte, presque sphérique de la molécule.

Une autre indication concernant la grande importance de la géométrie est la remplaçabilité de groupes par ceux d'un rayon *van der Waals* presque identique (substitution isostérique), par ex.  $H \leftrightarrow F$ ,  $CH_3 \leftrightarrow Br$ , sans que la qualité aromatique ne soit changée fondamentalement (cf. form 49). Les deux substances 5 et 6 ont un arôme semblable, même si le dérivé fluoré est un peu plus âcre.

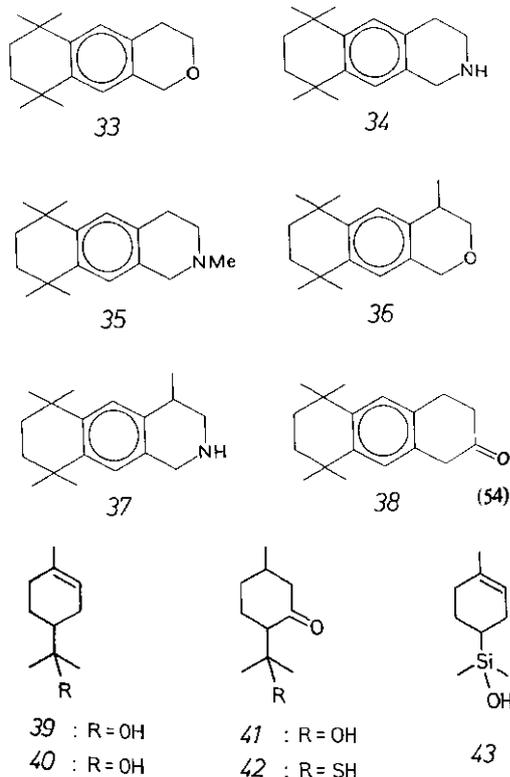
Le caractère moléculaire est préservé avec les substances 7/8, resp. 9/10, à 11/12 par contre, il est effacé. A 13/14 l'arôme "bois de Santal" est conservé, si le groupe cis-décaline est remplacé par un groupe t-butylcyclohexylé. Les substances 15 et 16 ont également le même arôme, ainsi que 17 et 18 (formule 49). L'arôme d'amandes amères typique du benzaldéhyde (19 dans la formule 50) est conservé si le groupe d'aldéhydes est échangé contre des groupes isostériques, par ex. avec le nitrobenzol (20), benzonitril (21) et benzo-1,2,3-triazol (22). Les substances "amandes amères" p-méthylacétophénon (23), tétrahydrobenzaldéhyde (24) et 3-formylpenten-2 (25) montrent que l'arôme H du groupe d'aldéhydes peut être remplacé par une groupe méthylique et que des changements au niveau de la proportion moléculaire hydrophobe sont également possibles en maintenant l'arôme typique, à condition qu'une liaison double en conjugaison au groupe carbonyle est préservée.

Il est toutefois important, lors de telles substitutions isostériques, que le vecteur de dipôles, responsable d'une certaine orientation de la molécule au récepteur, soit préservé (cf. form 51). Le cis-t-butylcyclohexylacetate (26) a par ex. un arôme très caractéristique, alors que celui de la liaison -trans (27) est en revanche faible et fade. Le (Z)-3-héxenal (form 52/31) sent vert, le (E)-3-héxenal (32) par contre gras. L'exemple des limons (form 53/30) montre qu'une géométrie ressemblante conditionne des arômes semblables. Les deux isomères p-méthène-8 se distinguent clairement: le 29 a un arôme typique d'orange comme les limons, le 30 par contre a un arôme fade d'hydrocarbures.



### 6.2.2. Groupes fonctionnels

Les groupes fonctionnels ne sont pas essentiels à l'arôme, comme l'indique l'exemple de l'hydrocarbure avec une odeur caractéristique.



Pour ces substances sans groupe fonctionnel, l'importance de la géométrie est particulièrement évidente. Il existe d'autre part des substances, composées presque d'un seul groupe fonctionnel, qui ont une odeur extrêmement forte, par ex.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Ici les facteurs stériques ne jouent aucun rôle, vu que le groupe fonctionnel est dominant.

Avec une grandeur moléculaire augmentante, l'influence dominante du groupe fonctionnel sur la qualité de la sensation aromatique peut diminuer, alors que l'influence sur l'orientation de la molécule au récepteur via le vecteur dipôle ressort toujours plus fortement. Une influence indirecte sur la qualité, mais également sur l'intensité est ainsi provoquée. Les substances suivantes en sont des exemples:  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ . De grandes différences dans la qualité existent pour  $\text{R} = \text{Me}$ . Des différences, mais pas très marquantes, existent pour le  $\text{R}^1 = \text{Me}$ , le  $\text{R}^2 = \text{PhEt}$ ; l'éther et le thioéther ont le même type d'arôme.

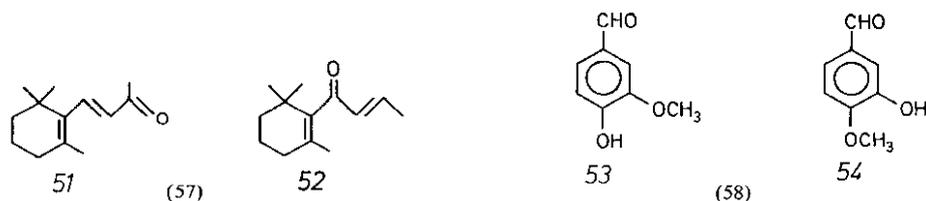
D'autres exemples sont mentionnés dans la série de musc (form 54). Le remplacement de l'oxygène dans 33 par le NH (34) ou le NMe (35) est possible; la qualité aromatique initiale est conservée, mais sous une forme diminuée. La même chose est valable pour (36) et (37). Le remplacement de l'oxygène dans (36) par le CO (38) entraîne un effacement, à cause d'une volatilité plus

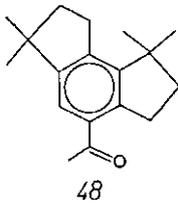
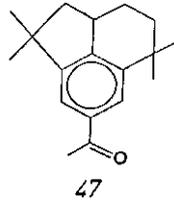
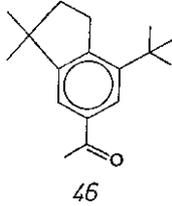
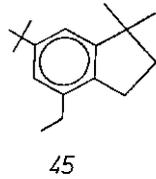
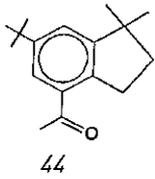
faible et des changements du vecteur dipôle.

Un échange de l'oxygène contre du soufre peut provoquer, même avec des molécules plus grandes, une transition totale de la qualité. Le  $\alpha$ -terpinéol "lilas" (39 dans la formule 55) et le 1-p-menthène-8-thiole fruité en dilution (40), ainsi que le 8-hydroxy-p-menthène-3-on mentholé (41) et la liaison 8-thio à l'arôme cassis (42) en sont des exemples. Le sila- $\alpha$ -terpinéol (43) a, avec un profil aromatique modifié, la même note fleurie que le carbo-analogue.

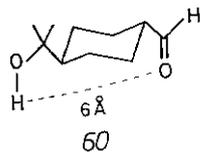
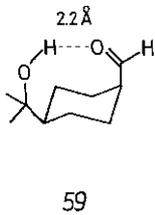
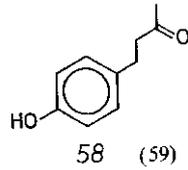
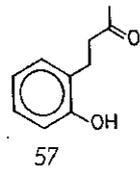
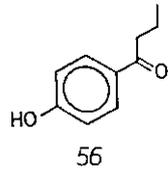
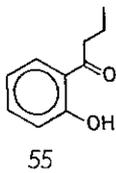
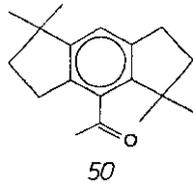
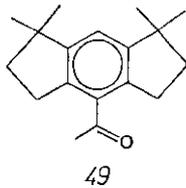
L'environnement des groupes fonctionnels dans une molécule a en général une certaine importance, étant donné qu'il a influence l'accessibilité de ces groupes.

Le camphre est facilement imitable avec de la cétone méthylisopropyle. L'environnement du groupe fonctionnel y est très semblable. Certains exemples de la série du musc montrent également le rôle joué par l'accessibilité du groupe fonctionnel.





(56)



Le 44 nécessite le groupe CO, car le 45 n'a pas de caractère de musc. Les atomes-C quaternaires dans les positions 3 et 5 sont importants au niveau de l'intensité. Dans les positions 2 et 6, ils dérangent toutefois tant l'accessibilité du groupe CO que leur coplanarité. Les composés 46-48 ont un arôme de musc très fort, les composés 49 et 50 en ont par contre un très faible.

Le  $\beta$ -ion à l'arôme "violette" (51 dans la formule 57) et le  $\beta$ -damascon (52) fruité camphre-vert sont des exemples en ce qui concerne l'influence de différentes positions d'un groupe fonctionnel sur la qualité aromatique.

Lors de liaisons avec plusieurs groupes fonctionnels, leur position réciproque peut être importante pour la qualité aromatique. Un échange involontaire des groupes hydroxyl et méthoxyl dans la vanilline (form 58/53) mène à l'isovanilline (54), pratiquement inodore.

Le composé 55 (form 59) a un arôme dur, phénolique rappelant l'acide salicylique, qui n'est que très faible dans 57. Le 56 est inodore, pendant que 58 est le composé connue de "cétone de framboise" avec un arôme très fruité. En raison de la paire d'isomères, le composé-cis 59 a une forte note fleurie-boiseux, tandis que le composé-trans 60 est inodore. Les deux groupes entre probablement en interaction en tant qu'unité bifonctionnel avec une unité correspondante du récepteur. Le groupe HO devient alors donneur de protons (groupe AH) et le groupe CO accepteur de protons (groupe B). Une série de composés avec une qualité aromatique différente montre que la distance donateur-accepteur doit visiblement être plus petite que 3 Å. Dans ces composés, la qualité aromatique semble être clairement définie par la partie hydrophobe du molécule, qui entre en contact avec le récepteur comme troisième groupe. Il est intéressant que ce système AH/B/X nouvellement postulé pour une série d'arômes ait déjà fait ses preuves depuis plus de vingt ans dans la discussion de relations structure/activité lors de composés douces.

Au sujet du rôle de groupes fonctionnels, on peut dire en résumé: lors que les molécules sont petites, ils ont une influence directe sur la qualité; lors que les molécules sont grandes, ils ont une influence sur l'orientation au récepteur et ainsi indirectement sur la qualité. La géométrie se situe ici au premier plan. Il en ressort que les deux paramètres, géométrie et groupes fonctionnels, sont fondamentalement inséparables.

### 6.2.3. Chiralité

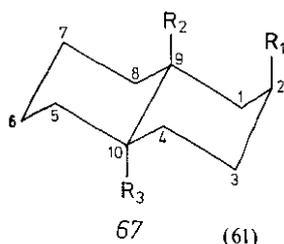
La supposition de l'interaction stimulant/récepteur mentionnée dans au moins 3 points montre son utilité également lors de composés chirales, qui ont généralement des notes d'arômes et/ou des valeurs de seuil très différentes. Ainsi seul le (1R, 3R, 4S)-menthol (61 dans la formule 60) parmi les nombreux isomères du 2-isopropyl-5-méthyl cyclohexanol a un arôme frais, mentholé, accompagné d'un fort effet rafraîchissant; autre exemple, seul le (S)-limonène (62) présente l'arôme typique du citrus. Parmi les carvones énantiomères, le composé (S) possède l'arôme du cumin, le composé (R) par contre est mentholé. L'arôme typique du fruit jaune de la passion se reporte au (2S,4R)-2-méthyl-4-propyl-1,3-oxathian (64), tandis que les autres isomères ont un arôme non spécifique de soufre, d'herbe. Le (R)-1-octen-3-ol (65) est responsable de l'arôme champignon, dont la concentration dans les champignons est de ee = 97,2 % et dans les chanterelles ee = 89 %. Parmi les linalols énantiomères, le composé (R) (66) a une valeur de seuil nettement inférieure que le composé(S).

### 6.3. Certaines modalités respectivement qualités

Le nombre de qualités primaires est controversé. Le tableau 39 donne quelques exemples. Des composés sont mises en parallèle avec des qualités primaires, qui les représentent bien.

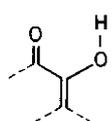
#### 6.3.1. Composés ambrés

Dans bien des cas il est possible d'exprimer les relations *structure-activité* par des règles particulièrement simples: un exemple sont les décalines au caractère ambré (67)



Voici des conditions structurales pour un arôme ambré: la trans-décaline doit être substituée dans les positions 2, 9, 10 axial (H compte également en tant que substituant), un substituant doit avoir une fonction O. Cette "règle triaxiale" de *Ohloff* est prouvée par plusieurs exemples.

#### 6.3.2. Composés "caramel"



(67)

Le système AH/B susmentionné semble essentiel dans des composés à l'arôme "caramel", doux, "noix", créé par des réactions brunissantes non enzymatiques lors du traitement thermique d'aliments à base de sucres.

Des variations de la qualité aromatique sont provoquées par la partie hydrophobe de la molécule. Des représentants typiques de cette classe d'arômes (form 68) sont le maltol (83), l'isomaltol (84), le furanéol (84), le sotolon (86) et le cyclotène (87). Certains dérivés de thioles (88, 89) aux concentrations faibles ont un arôme semblable.

Des changements au niveau de l'unité bifonctionnelle de donateur de protons/accepteur de protons provoquent des changements importants de la qualité aromatique: la composé  $\alpha$ -dicarbonyl, comme par ex. 2,2,5,5-tétraméthyltétrahydrofuran-3,4-dion (90), qui ne contiennent aucun système AH/B, mais deux groupes accepteurs, n'ont ni l'arôme "caramel", ni l'arôme "grillé". Le O-méthylisomaltol (91) a entièrement perdu le caractère typique du maltol et garde uniquement un léger arôme fruité. L'éther de méthyle du furanéol (92) n'a pas l'arôme "caramel", mais celui du "sherry".

#### 6.3.3. Composés "grillés"

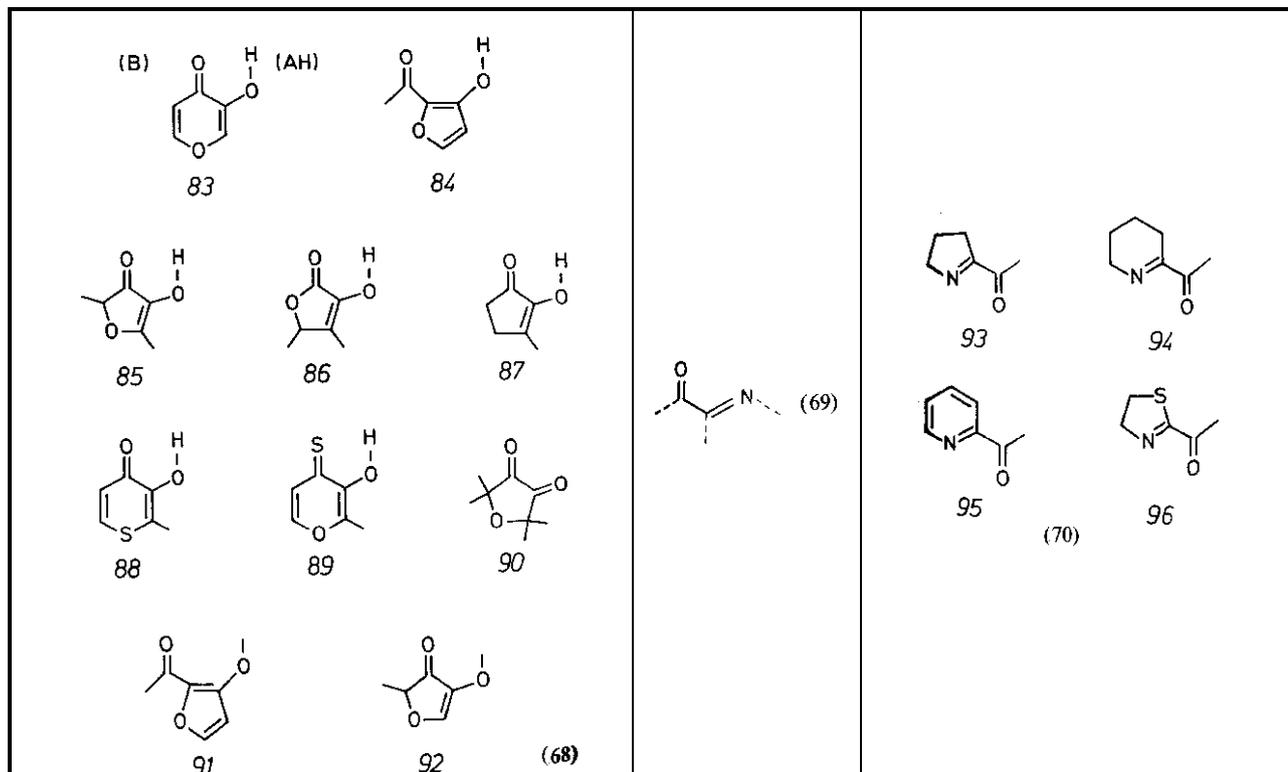
Des composés aux notes d'arôme grillé avec effet de craquement sont également créées par la réaction-*Maillard*; mais elles sont, contrairement aux composés "caramel", azotées. Le groupement est un élément de structure commun et le 2-acétyl-1-pyrrolin (93 dans formule 70), le 2-acétyltétrahydropyridine (94), le 2-acétylpyridine (95), ainsi que le 2-acétylthiazoline (96) en sont des représentants typiques.

## 6.4. Perspectives

En résumé, l'arôme des composés chimiques dépend de la grandeur et de la structure de la molécule, du genre et du nombre de groupes polaires fonctionnels, de leur position entre eux et par rapport aux éléments structuraux hydrophobes. Une grande quantité de données qualitatives et quantitative concernant des arômes est disponible, dont seule une fraction a été systématiquement travaillée en ce qui concerne les relations de structure/activité. Le grand nombre de qualités aromatiques représente une difficulté particulière. Les programmes informatiques disponibles actuellement pour la création et la fabrication de molécules et pour la détection de conformeurs énergétiques prioritaires, permettent un traitement de plus en plus rationnel; on peut ainsi espérer, dans un avenir peu éloigné, une meilleure compréhension des relations entre structure et arôme.

**Tableau 39.** Exemples de qualités primaires d'arômes

<b>Qualité</b>	<b>Composés caractéristiques</b>
<u>Selon Amoore</u>	
fleuri	Phényléthyl-méthyl-éthyl-carbinol
éther	propanol, 1,2-dichloréthan
camphre	camphre
musc	xylof de musc
menthé	menthon
pourri	diméthylsulfure
piquant	acide acétique, acide formique
<u>Selon Harper</u>	
fleuri	$\beta$ -ions
éther	propanol
doux	vanilline
rance	acide butyrique
souffré, ail, oignon	diéthylsulfure
amandes	benzaldéhyde
boules antimites	naphtaline
ammoniac	ammoniac
poisseux	triméthylamine
fruité	benzylacétate



## II. LES AROMES ALIMENTAIRES

### 1. POURQUOI UTILISE-T-ON DES ARÔMES ?

Le consommateur attend d'un aliment, en plus d'une qualité irréprochable, un arôme et un goût attrayant. La plupart des aliments produits industriellement pourraient difficilement être élaborés sans l'adjonction d'arômes appropriés.

En effet, sans arômes, certains aliments comme par exemple les sodas, les crèmes glacées ou les produits de confiserie seraient tout simplement fades.

Par ailleurs, l'arôme est utilisé pour compenser des pertes survenues au cours du procédé de traitement de l'aliment.

Enfin, certaines matières premières de goût médiocre, mais de haute valeur nutritionnelle, comme par exemple la protéine de soja, peuvent donner, une fois aromatisées, des aliments appétissants.

C'est cette nécessité qui a conduit au développement de l'industrie aromatique afin de pourvoir aux besoins en arômes des industriels de l'alimentaire.

### 2. LA COMPOSITION AROMATIQUE: DES AROMATES AUX ARÔMES

#### **AROMATE:**

Matière végétale ou animale utilisée pour ses propriétés aromatisantes, soit telle quelle, soit traitée ou transformée en produits acceptables pour la consommation humaine. Ex.: fruits, épices, plantes aromatiques, baumes, café torréfié, viande, fromage, vinaigre, etc.

- **Les épices et les herbes aromatiques** ont été utilisées dès le début de notre ère afin d'améliorer la qualité des préparations culinaires. Elles sont largement utilisées de nos jours par l'industrie alimentaire, même si elles présentent des défauts de stabilité de la couleur et du goût que par ailleurs les technologues alimentaires s'efforcent de maîtriser. Ces défauts ont conduit tout naturellement à la fabrication d'extraits, simples ou composés, qui permettent de s'affranchir des problèmes bactériologiques liés à l'aromate non traité.
- **De l'arôme du café à l'arôme de café**  
D'une manière générale, le terme "arôme" désigne l'odeur et le goût des aliments et des boissons et décrit une impression organoleptique globale.

Dans l'industrie aromatique, l'arôme est une préparation concentrée de substances odorantes destinée à apporter aux aliments un profil organoleptique choisi. Cette préparation concentrée n'est pas consommable en l'état. Certaines substances aromatiques importantes en alimentaire qui exercent une influence sur le goût, comme le glutamate de sodium, ne sont pas considérées comme des arômes. Elles peuvent entrer cependant dans la composition des arômes.

La création des arômes s'inspire du modèle naturel. Cependant, la complexité des systèmes naturels contraint l'aromaticien à une simplification. Ainsi, pour un millier de substances aromatiques identifiées dans l'arôme du café, l'on retrouvera une cinquantaine d'entre elles dans la composition d'un arôme de café.

### 3. LES SUBSTANCES AROMATIQUES : MÉTHODES D'OBTENTION

Le diagramme d'élaboration des arômes ci-dessous décrit par quelles voies les différentes substances aromatisantes se retrouveront sur la palette de l'aromaticien. C'est ainsi qu'il disposera de 1500 à 2000 substances qu'il utilisera pour composer son arôme. Dès le début, il convient de classer ces différentes substances selon leur catégorie légale:

**NATURELLES**  
**NATURE-IDENTIQUES**  
**ARTIFICIELLES**

car ces catégories sont liées à la fois à la matière première mise en oeuvre et au procédé de traitement utilisé.

<b>DIAGRAMME D'ELABORATION DES AROMES</b>			
<b>MATIERES PREMIERES</b>	<b>PROCEDES</b>	<b>SUBSTANCES AROMATISANTES</b>	<b>AROMES</b>
<b>AROMATES D'ORIGINE ANIMALE OU VEGETALE</b>	<b>EXTRACTION</b>	<b>OLEORESINE/ ABSOLUE</b>	<b>NATUREL</b>
	<b>DISTILLATION</b>	<b>EXTRAIT</b>	
	<b>EXPRESSION/ CONCENTRATION</b>	<b>HUILE ESSENTIELLE</b>	
<b>EXPRESSION/ CONCENTRATION</b>	<b>DISTILLAT</b>		
	<b>CONCENTRE DE JUS</b>		
	<b>MICROBIOLOGIE</b>	<b>EXTRAIT AROMATIQUE</b>	<b>NATURE-IDENTIQUE</b>
	<b>FUMAGE</b>	<b>AROME DE FUMEE</b>	
	<b>CUISSON</b>	<b>AROME DE TRANSFORMATION</b>	
	<b>REACTION CHIMIQUE</b>	<b>SUBSTANCE IDENTIQUE AU NATUREL</b>	<b>ARTIFICIEL</b>
<b>SUBSTANCES CHIMIQUES</b>		<b>SUBSTANCE ARTIFICIELLE</b>	

### 3.1. Naturelles

Les substances aromatisantes sont obtenues à partir d'un aromate en n'utilisant que des procédés physiques qui sont l'extraction, la distillation, la rectification et la concentration.

#### 3.1.1. L'extraction ou technologie par dissolution

Les techniques d'extraction des matières premières aromatiques proviennent de l'industrie de la parfumerie. La technologie s'est affinée, mais les principes demeurent inchangés. Le tableau ci-dessous donne les principales dénominations données aux extraits aromatiques.

Oléorésine	Extrait aux solvants de plantes; cet extrait liquide est ensuite débarrassé du solvant par évaporation, donnant l'oléorésine	Racines de livèche, oignon, poivre...
Concrète	Extrait aux solvants d'un tissu végétal vivant; contient tous les hydrocarbures et matières solubles (cires), généralement solide ou pâteux	Toutes fleurs : Fleur d'oranger, rose...
Absolue	Extrait alcoolique d'une concrète qui est ainsi débarrassée des cires et des hydrocarbures terpéniques et sesquiterpéniques	Toutes fleurs : lavande, jasmin...
Extrait	Produit concentré de l'extraction aux solvants d'un produit naturel	Vanille, fenugrec

Seuls quelques solvants d'extraction sont légalement autorisés (voir tableau); la concentration en solvants résiduels fait l'objet de limites très strictes.

Butane	Acétate d'éthyle
Propane	Ether diéthylique
Isobutane	Ether dibutylique
Toluène	Dichlorométhane
Cyclohexane	Trichloroéthylène
Ether de pétrole	Dichlorofluorométhane
Méthanol	Dichlorodifluorométhane
Butanol-1	Trichlorofluorométhane
Acétone	Dichlorotetrafluoroéthane
Ethylméthylcétone	Dioxyde de carbone*

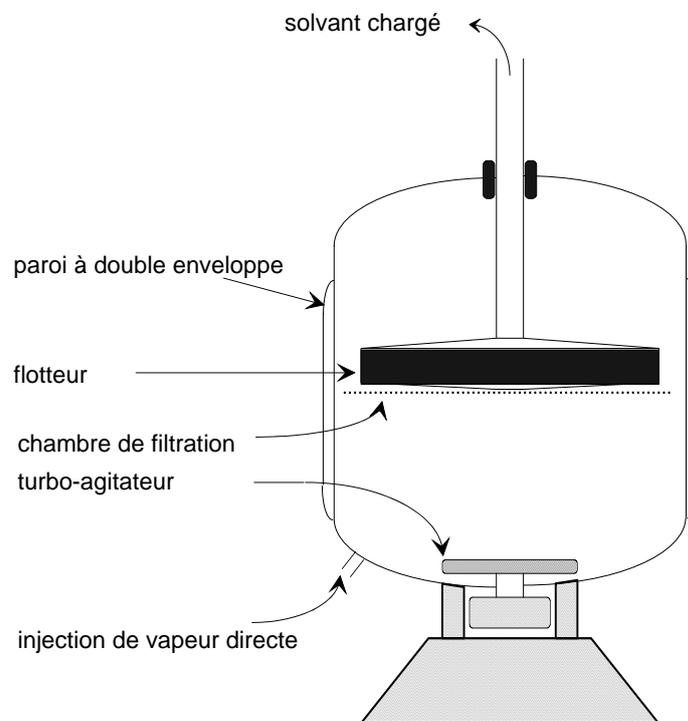
**Solvants d'extraction autorisés par le code des bons usages de l'I.O.F.I. (International Organisation of Flavour Industry)** \*l'extraction au dioxyde de carbone fait l'objet d'un chapitre séparé.

Le plus souvent l'on fait appel à des techniques unitaires (batch processes), et plus rarement à des opérations en continu. L'extraction prise dans sa plus grande généralité est régie par la relation de Frick:

A travers un plan donné, la quantité de matière du diffusant  $dm$  à travers une surface élémentaire  $ds$  dans un parcours élémentaire  $dx$ , pendant un temps donné  $dt$ , sous un écart de concentration  $dc$ , est exprimée par la relation :  $dm = K ds \frac{dc}{dx} dt$

$K$  est appelée constante de diffusion;  $dc/dx$  est le gradient de concentration. Cette relation montre que le rendement de l'extraction c'est-à-dire la quantité de matière extraite  $m$  est d'autant plus élevé que la surface de contact, la durée de l'évaporation et le renouvellement du solvant sont plus grands. C'est en effet ce que l'on essaie de réaliser dans la pratique. Pour y parvenir, trois types d'extraction sont envisagés:

- **L'extraction par simple contact:** c'est la macération. L'extracteur à filtre flottant Tournaire constitue une optimisation de la macération. Il est constitué d'un corps cylindrique principal, fixé sur un support électromécanique et muni à la partie supérieure de l'ensemble couvercle et filtre flottant. Une double paroi destinée à la circulation d'un fluide, ou un circuit coquillé soudé, assure les échanges thermiques. La matière à extraire est chargée en vrac et la mise en contact avec le solvant est effectuée par un turbo-agitateur placé au fond de l'appareil. La séparation de l'extrait de la phase solide est réalisée au moyen d'un piston filtrant, relié à une pompe aspirante, piston dont l'action progressive de haut en bas est assurée par un flotteur étanche. La matière solide résiduaire est évacuée par un courant d'eau de lavage après récupération du solvant retenu, par l'ouverture d'une vanne incolmatable située au fond de l'appareil.



Principe de l'extracteur à filtre flottant Tournaire

- **L'extraction par contacts multiples:** c'est une succession d'épuisements par simples contacts. Elle est réalisée à l'atelier par l'extracteur de type Soxhlet. L'extraction est opérée par percolation avec renouvellement du solvant en circuit fermé: la matière à extraire est constamment traversée par un courant de solvant neuf. Le solvant chargé en matières extractibles, la colature, est siphonné dans le récipient inférieur ou ballon, chauffé de manière que le solvant soit constamment distillé. Les vapeurs de solvant gagnent en un circuit clos un récipient supérieur où elles se condensent et retournent alimenter l'épuisement.

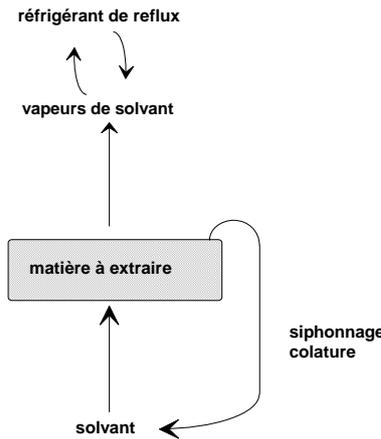
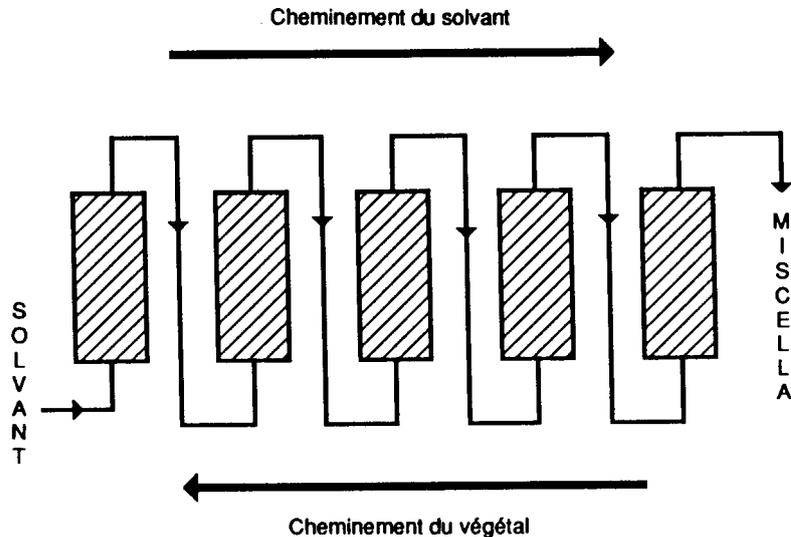


Schéma de l'extraction de type Soxhlet

- **L'extraction à contre-courant:** on réalise un épuisement à efficacité entière lorsqu'un courant continu de solvant rencontre en sens inverse de sa progression un courant de produit à extraire de plus en plus riche. Le solvant se charge progressivement de soluté et la matière à extraire s'appauvrit méthodiquement. Aux deux extrémités du circuit sont recueillies la colature saturée et la matière première épuisée.

### Principe de l'extraction par solvant



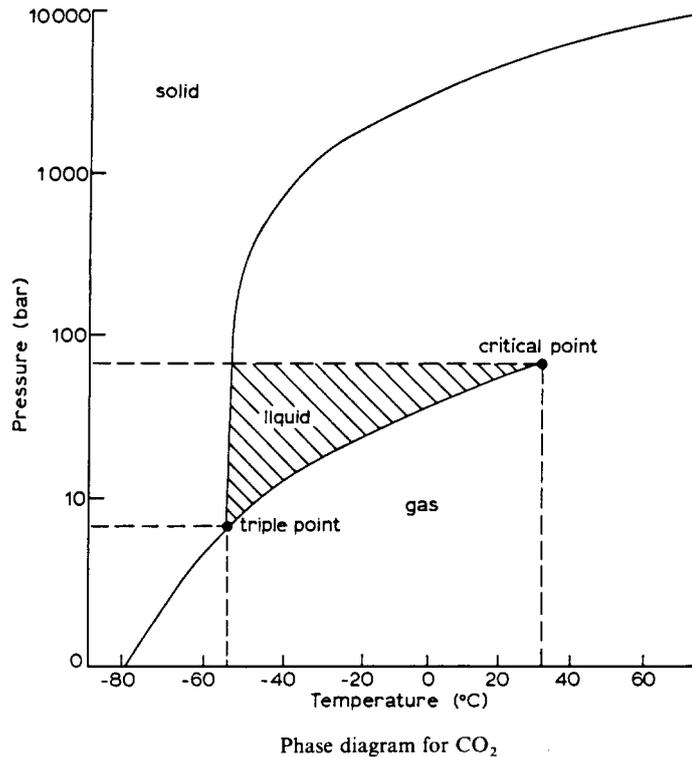
#### 3.1.2. L'extraction au dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>

Toute matière végétale sèche contenant des huiles essentielles peut être extraite au moyen du dioxyde de carbone. Ce gaz sous pression se comporte de la même manière que les solvants examinés plus haut. En outre, il offre de nombreux avantages énumérés ci-dessous:

- pas de danger d'explosion

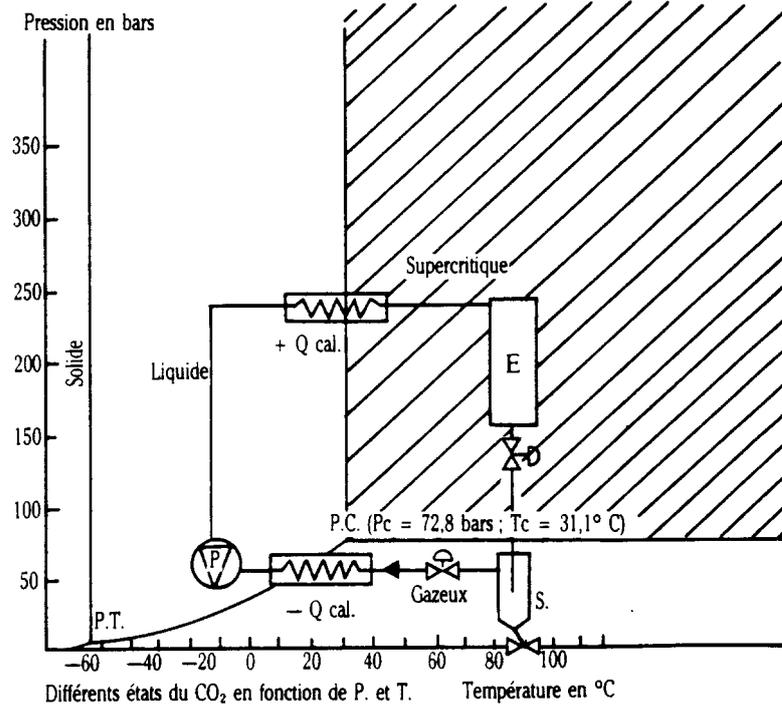
- milieu chimique inerte
- pas de résidus toxiques dans les extraits et les résidus
- solvant apolaire (polarité voisine de celle du pentane et de l'hexane)
- peu onéreux

Si les industries aromatiques utilisent parfois le dioxyde de carbone sous l'état liquide (pression inférieure à 60 bars), l'extraction est optimale lorsque l'on se situe au-dessus du point critique illustré dans le diagramme des phases ci-dessous, c'est à dire dans l'état supercritique (pression entre 100 et 500 bars).

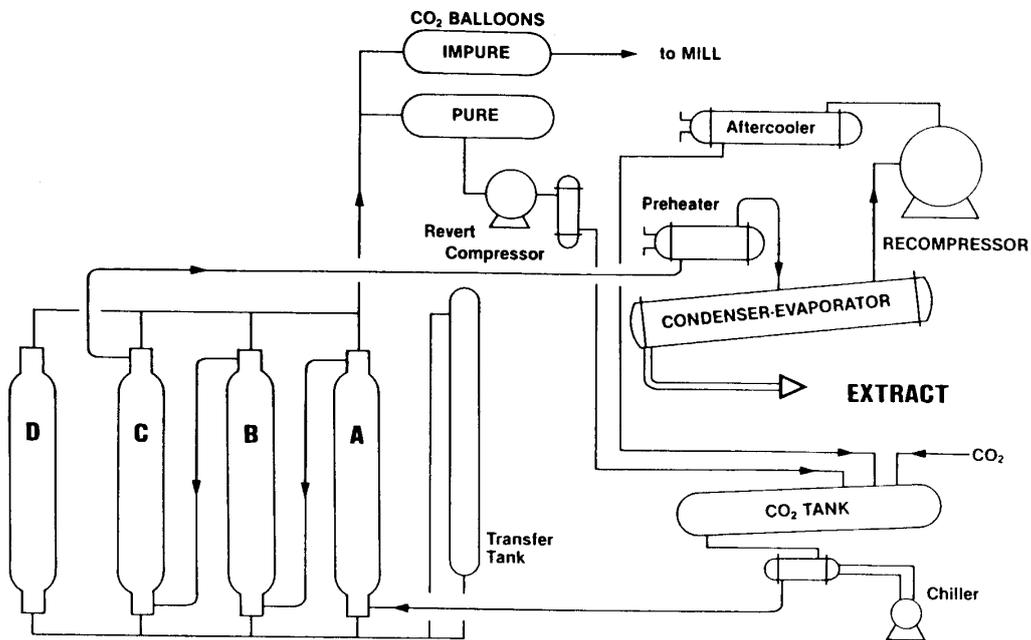


En effet, la solubilité des matières premières naturelles dans le CO<sub>2</sub> est liée à son état. Par exemple, la solubilité du naphthalène qui est pratiquement nulle dans le CO<sub>2</sub> à l'état gazeux, et seulement de quelques grammes par litre à l'état liquide, dépasse 50 grammes par litre à l'état supercritique. Cette propriété est utilisée pour réaliser d'une part l'extraction dans le domaine supercritique et d'autre part la séparation par détente du CO<sub>2</sub> supercritique à l'état gazeux, état où le soluté n'est plus soluble dans le CO<sub>2</sub> et dépose dans l'extracteur.

Le CO<sub>2</sub> gazeux est ensuite liquéfié par refroidissement, recompressé pour atteindre la pression d'extraction choisie (supérieure à la pression critique), puis réchauffé à une température supérieure à la température critique afin de retrouver l'état supercritique avant sa réadmission dans l'extracteur. Ce cycle est poursuivi durant toute la durée de l'extraction.



Extraction au CO<sub>2</sub> supercritique : principe



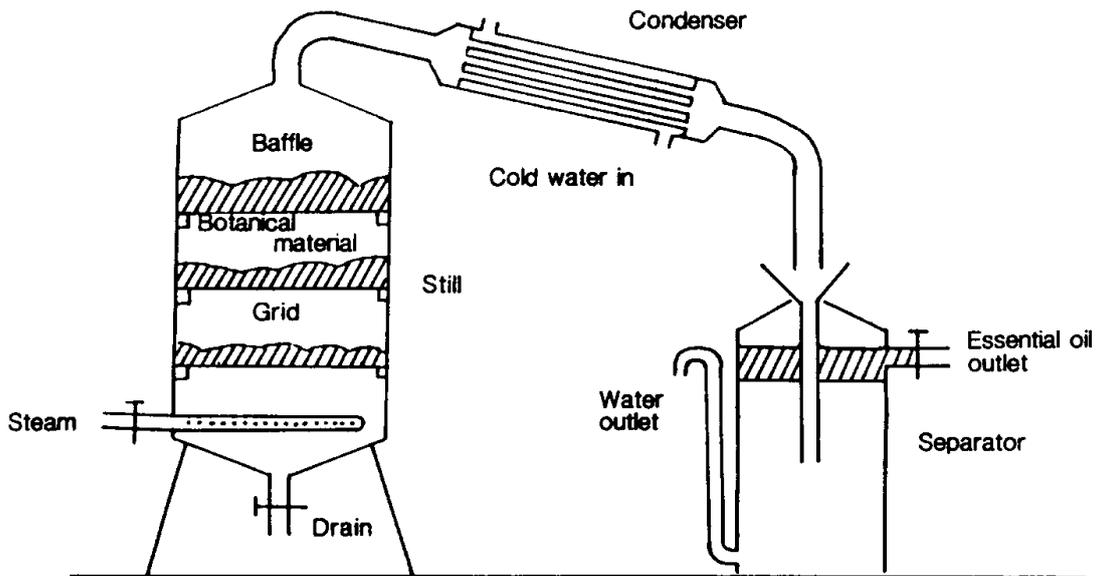
Extraction circuit CO<sub>2</sub>.

La qualité des extraits au CO<sub>2</sub> est remarquable, et l'arôme de l'extrait est comparable à celui du végétal mis en oeuvre. Le dioxyde de carbone permet en effet de travailler à faible température, de l'ordre de 50 à 60°C, éliminant pratiquement tout risque de

dégradations thermiques des constituants d'arômes. De plus, on se trouve, en général, en milieu non aqueux, évitant ainsi les possibilités d'hydrolyse.

### 3.1.3. La distillation

Les huiles essentielles sont produites par différentes méthodes. La méthode la plus utilisée est la distillation. La vapeur est habituellement générée dans une chaudière et envoyée à travers le matériau végétal dans un alambic.



Le principe fondamental de la distillation de deux liquides hétérogènes, en l'occurrence l'eau et l'huile essentielle, repose sur le fait que chaque constituant exerce sa propre tension de vapeur comme si l'autre constituant était absent. Lorsque la somme des tensions de vapeur égale la pression totale supportée par le mélange, ce mélange va bouillir. Les constituants de l'huile essentielle dont les points d'ébullition atteignent 300 °C vont bouillir à des températures avoisinant la température d'ébullition de l'eau. Un condenseur refroidit les vapeurs produites qui sont ensuite collectées dans un essencier où se produit la séparation entre l'eau et l'huile essentielle, par simple différence de densités. Les huiles essentielles ainsi produites diffèrent sensiblement du végétal de départ pour les raisons suivantes:

- certains constituants chimiques ne sont pas entraînés à la vapeur, tel le 2-phényl-éthanol dans l'eau de rose.
- certains composés très volatils peuvent être perdus au cours de la distillation.
- le procédé lui-même peut induire des transformations chimiques tels que oxydation ou hydrolyse.

D'autres procédés de distillation sont également en vigueur tels que:

- la distillation à feu nu pratiquée artisanalement sur certains sites de production;

- l'hydrodiffusion où le flux de vapeur est descendant et la condensation s'effectue dans le fond de l'appareil;
- la distillation sous pression réduite dans un courant de vapeur d'eau qui permet d'éviter en partie les hydrolyses et réactions secondaires dues à l'eau, puisqu'elle opère à une température moins élevée.

Le procédé de rectification généralement opéré sous pression réduite permet dans une deuxième étape de séparer en grande partie les hydrocarbures terpéniques contenus dans les huiles essentielles.

### 3.1.4. L'expression et la concentration

L'expression à froid est un procédé qui concerne principalement les agrumes dont l'épicarpe (flavedo) est riche en sacs oléifères. Différents systèmes mécaniques (procédés "pellatrice" ou "sfumatrice") permettent de prélever l'essence localisée dans l'écorce sans qu'elle soit accompagnée du jus du fruit.

La concentration des jus de fruits s'opère généralement immédiatement après pressage des fruits, car le pressage libère les enzymes pectolytiques susceptibles de clarifier ou de causer la gélification du jus. Le traitement à la vapeur détruit les enzymes, et le jus est concentré six à huit fois. Les buées aromatiques condensées durant la concentration peuvent être valorisées par ailleurs dans la composition des arômes.

Parmi les techniques modernes, il est à signaler la cryoconcentration des jus de fruits qui donne des concentrés de jus de qualité organoleptique remarquable.

## 3.2. Identiques au naturel

On désigne par une telle dénomination des substances aromatisantes qui ont été réellement identifiées dans la nature. Ainsi l'on a recensé environ 5500 composés chimiques dans 255 aromates. Cependant elles n'ont pas été obtenues à partir d'un aromate ou bien leur procédé d'élaboration n'est pas un procédé strictement physique tel que décrit plus haut.

### 3.2.1. Arômes de transformation

Plus de 500 publications et brevets décrivent cette catégorie d'arômes.

Leur élaboration, à l'origine dans le but de fabriquer des arômes de boeuf, tente de reproduire, à partir de précurseurs choisis, les réactions qui s'opèrent dans la poêle à frire de la ménagère préparant un steak.

- **Précurseurs:**

Composés soufrés	Cystéine, méthionine
Composés carbonylés	Pentoses, hexoses (sucres réducteurs)
Composés azotés	Hydrolysats de protéines, autolysats de levures, acides aminés
Graisses	Boeuf, poulet, coco...

- **Réaction:**

D'une manière générale:

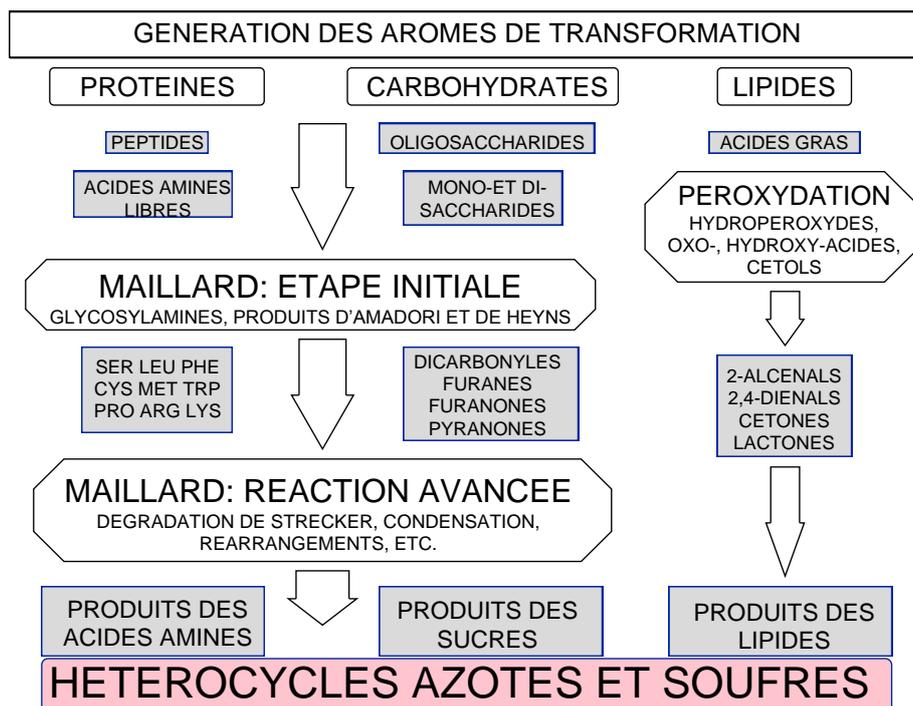
- la température ne doit pas dépasser 180°C
- la durée de la transformation ne doit pas excéder 15 minutes
- le pH en cours de transformation doit être inférieur à pH 8

Les substances aromatiques sont formées au cours de deux types de réaction:

- réaction des carbohydrates avec les acides aminés
- décomposition thermique des lipides

Les mécanismes de réaction sont extrêmement complexes et s'articulent autour des réactions type:

- la réaction de Maillard
- la dégradation de Strecker



Plus de 2000 substances aromatiques sont générées, parmi lesquelles on trouve une abondance d'hétérocycles oxygénés (furanes), azotés (pyridines, pyrazines, pyroles), soufrés (thiophènes, thiazoles), qui contribuent à l'arôme dans son ensemble.

- **Application:**

Outre les arômes de viande, principalement boeuf et poulet, la réaction de transformation peut s'appliquer à l'élaboration d'arômes de café, de céréales et de chocolat.

### 3.2.2. Arômes de fumée

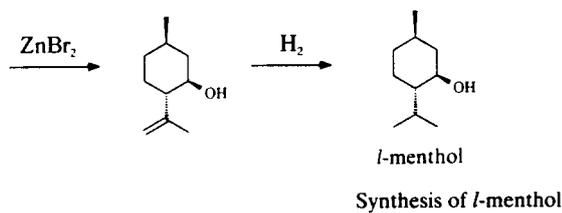
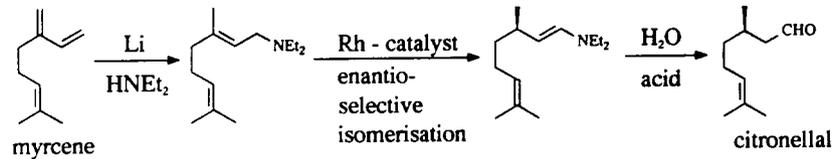
Il s'agit de préparations qui ne sont pas obtenues à partir de denrées alimentaires fumées et qui sont utilisées dans le but de conférer un arôme de type fumée à des denrées alimentaires. Ils sont préparés à partir de différents bois feuillus non traités par l'une des méthodes suivantes:

- combustion contrôlée
- distillation sèche aux températures appropriées (300 à 800°C en général)
- entraînement à la vapeur d'eau surchauffée à des températures généralement de 300 à 500°C
- et en condensant et capturant les fractions qui ont le potentiel aromatique souhaité.

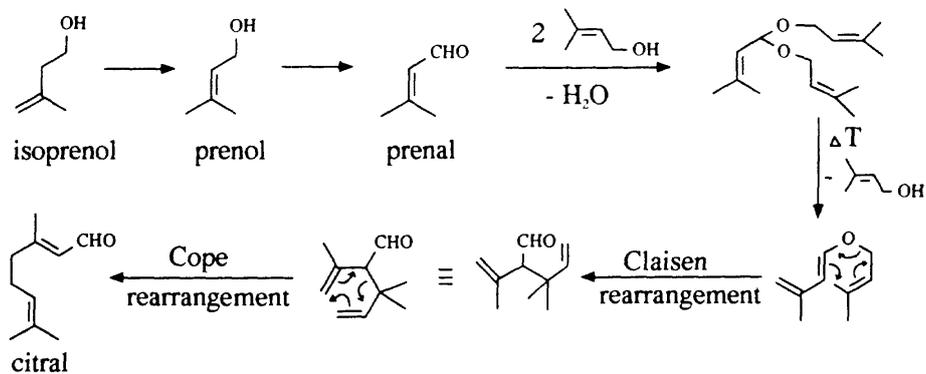
Les teneurs des arômes de fumée en benzopyrène-3,4 (substance cancérigène) sont sévèrement réglementées (<0.03 ppb dans le produit alimentaire prêt à la consommation).

### 3.2.3. Substances de synthèse ou d'hemi-synthèse

Les 5500 composés chimiques identifiés dans la nature peuvent être obtenus par synthèse pure, dans la mesure où les rendements sont favorables. L'on peut également isoler une substance pure à partir d'un aromate par voie chimique. Dans les deux cas, même si l'on part d'un substrat naturel et alimentaire, le fait d'avoir recours à une réaction chimique conduit à la dénomination "identique à la nature".



### Synthèse du *l*-menthol à partir du myrcène, hydrocarbure terpénique naturel



### Synthèse du citral à partir de l'isoprenol, substance de synthèse

### 3.3. Artificielles

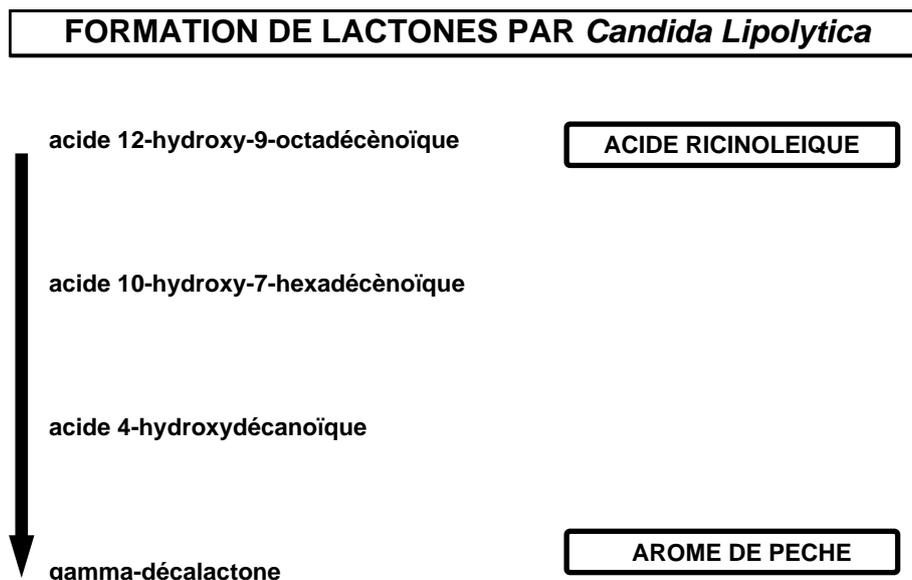
Ces substances obtenues par voie de synthèse n'ont jamais été mises en évidence dans un produit naturel, traité ou non, destiné à la consommation humaine. Parmi les substances artificielles importantes citons l'éthyl vanilline et l'éthyl maltol. Il peut se produire que de telles substances soient un jour identifiées dans un aromate. Elles deviendraient alors identiques à la nature.

### 3.4. Biotechnologies

La production d'arômes par biotechnologie est relativement récente. Ses produits sont naturels à condition de provenir de sources vivantes ou de leurs dérivés. Les trois techniques en vigueur sont la fermentation, les transformations enzymatiques de substrats naturels et la culture de tissus végétaux.

### 3.4.1. Fermentation

Les micro-organismes peuvent bio-synthétiser des lactones. Différentes souches de *Candida* peuvent convertir l'acide ricinoléique en  $\gamma$ -décylactone, qui présente un arôme gras et fruité typique de la pêche. L'acide ricinoléique (acide 12-hydroxy-octadéc-9-énoïque) est un constituant majoritaire de l'huile de castor (env.80%). La levure peut lipolyser les glycérides de l'huile de castor, et l'acide ricinoléique libéré est ensuite métabolisé par  $\beta$ -oxydation puis converti en acide 4-hydroxydécanoïque. L'acide obtenu est transformé en  $\gamma$ -décylactone par chauffage du milieu en présence d'acide chlorhydrique.

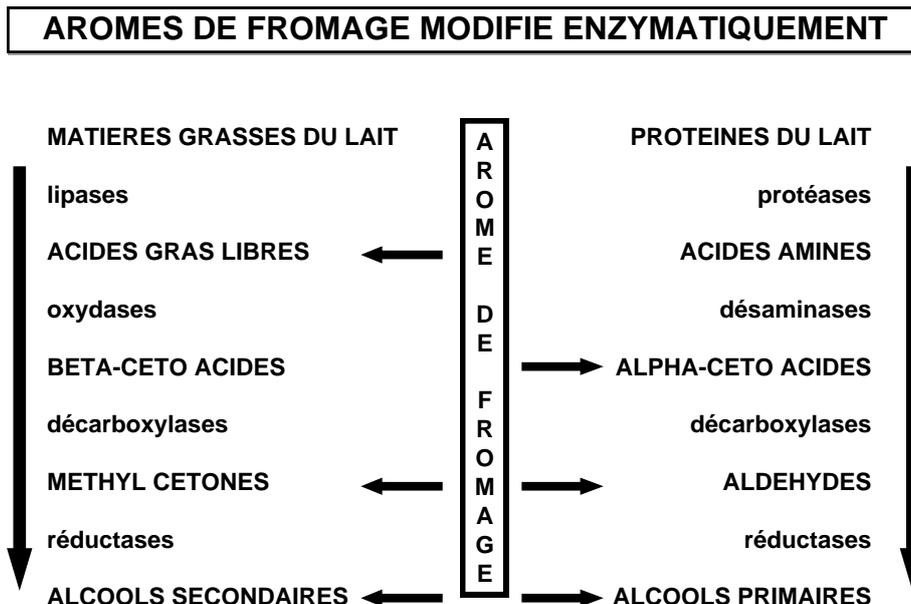


L'industrie aromatique dispose dès à présent de telles molécules obtenues par fermentation et considérées comme substances aromatiques naturelles.

### 3.4.2. Transformations enzymatiques

Les enzymes catalysent des réactions chimiques dans des conditions de température et de pression ambiantes. Parmi les nombreuses réactions catalysées par les enzymes figurent les modifications de précurseurs ou de substrats qui conduisent à la formation de produits modifiés hautement aromatiques. Ces composés aromatiques sont le résultat du catabolisme de protéines, lipides et carbohydrates par des enzymes choisis. Ainsi les fromages modifiés enzymatiquement (E.M.C.: Enzyme Modified Cheese) sont-ils des composés aromatiques largement utilisés dans l'industrie.

Un EMC se définit comme "un produit fromager mûri, fabriqué en forçant le procédé de maturation enzymatique du fromage". Sa force aromatique est 10 à 30 fois supérieure à celle du fromage. Le procédé de fabrication des EMC peut être résumé ainsi:



### 3.4.3. Cultures de cellules végétales

Cette technique est encore en développement. L'idée consiste à développer des cellules de plantes dans un bio-réacteur, et de récolter au fur et à mesure les composés aromatiques formés.

## 4. COMPOSITION DES ARÔMES

Le chapitre précédent déploie l'éventail des substances dont dispose l'aromaticien pour formuler un arôme. Une fois une composition aromatique réalisée, il convient de l'adapter au milieu d'incorporation auquel elle est destinée. C'est ainsi que l'industrie des arômes propose ses produits sous les formes suivantes:

- Hydrosolubles
- Oléosolubles
- Pulvérulentes

- **Hydrosolubles**

Le "coeur" aromatique est dissous dans un solvant alimentaire, éthanol, propylène glycol, triacétine, sirop de glucose ou bien il est préparé sous forme d'émulsion.

- **Oléosolubles**

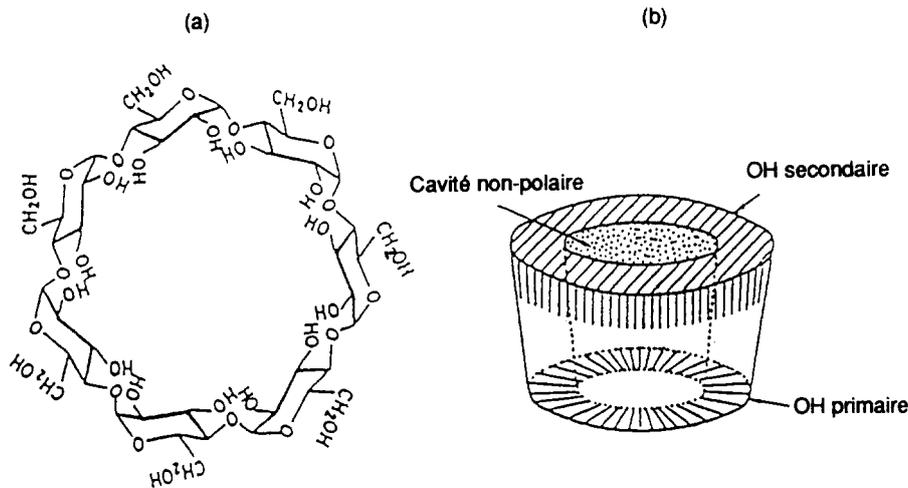
L'arôme est dispersé dans une huile végétale.

- **Pulvérulentes**

L'intérêt original des arômes en poudre était motivé par leur manipulation aisée; on pouvait les peser comme les autres ingrédients de la recette. C'est ainsi que les extraits d'épices déposés sur sel (ou parfois sur dextrose) ont connu la faveur de l'industrie alimentaire pendant les deux dernières décennies.

L'encapsulation des arômes, où l'arôme est emprisonné par séchage dans des billes d'amidon, offre l'avantage supplémentaire de la protection des composés aromatiques contre toute agression extérieure, en particulier l'évaporation et l'oxydation. Elle est largement répandue chez les industriels des arômes.

L'inclusion moléculaire est une technique récente où les molécules aromatiques sont emprisonnées dans des cages de  $\beta$ -cyclodextrine. Cette séquestration se réalise comme la formation d'un complexe, et le complexe se dissocie en présence d'eau, libérant alors les molécules aromatiques.



**Structure chimique et (b) forme de la molécule de la  $\beta$ -cyclodextrine**

Parmi les autres techniques d'obtention d'arômes en poudre, signalons le séchage sous-vide (jus de fruits et de légumes), la lyophilisation et l'extrusion.

La composition d'un aliment est généralement complexe, celle d'un arôme également. L'on peut imaginer que le comportement d'un arôme dans une recette avec les contraintes d'un procédé donné est à priori imprévisible. C'est pourquoi, malgré le développement des outils analytiques, la stabilité des arômes en application demeure un domaine éminemment empirique où l'on fait largement appel à l'évaluation sensorielle.

## 5. LES AROMES ET LEUR PERCEPTION PAR LES CONSOMMATEURS

Le consommateur devient plus attentif aux produits alimentaires qu'il consomme. Une éducation malheureusement fragmentaire le conduit souvent à considérer les arômes comme des additifs chimiques, et par là, redoutables.

Le législateur veille sur la santé des consommateurs, et même si ces derniers perçoivent avec suspicion les déclarations des ingrédients "E", ces dispositions sont cependant destinées à encadrer très strictement les substances qu'ils ingèrent.

Nous examinerons dans ce chapitre les grandes lignes des législations en vigueur pour les arômes, les directives européennes concernant l'étiquetage et le concept des "taux de consommation" qui permet de dépassionner le débat sur la toxicité des arômes.

### **5.1. La législation des arômes**

Le diagramme d'élaboration des arômes conduit aux trois classes principales d'arômes, naturelle, nature-identique et artificielle. A quelques détails près, les législations convergent vers cette classification, en particulier sous l'impulsion de l'I.O.F.I. (International Organization of the Flavour Industry), du Codex Alimentarius (WHO, World Health Organization, et FAO, Food and Agricultural Organization) et des Conseils de l'Europe et Communauté Economique Européenne.

Le législateur peut éditer des listes négatives:

- listes de substances aromatiques généralement interdites ou d'usage limité

ou des listes positives:

- listes de substances approuvées (concernent généralement les substances artificielles)

Aux Etats-Unis la liste GRAS (Generally Recognized As Safe) recense toutes les substances examinées par un panel d'experts et par conséquent approuvées.

Avant d'incorporer un arôme dans un aliment, il convient d'examiner les points suivants:

1. Description des substances aromatiques, substances d'usage limité, solvants et supports utilisés.
2. Quels arômes sont-ils autorisés pour ce type d'aliment?
3. Que doit-il être mentionné dans la liste des ingrédients sur l'emballage du produit fini?
4. Quelle promotion peut-être faite sur l'emballage: dénomination de vente du produit aromatisé (à la fraise, goût fraise), représentation graphique de l'aromate?

### **5.2. L'étiquetage: directives européennes**

Au termes des nouvelles directives de la CEE (88/388 et 91/72), la déclaration "arôme" est portée sur l'emballage du produit aromatisé, sans distinction de provenance (naturel, nature-identique, artificiel). Seuls l'emploi d'arômes d'origine exclusivement naturelle autorise la dénomination "arôme naturel". Cette disposition contribue à atténuer la connotation négative du terme "artificiel".

### **5.3. Les taux de consommation (CR)**

J.Stoffberg a élaboré en 1981 puis développé le concept de "Consumption Ratio" (CR) ou taux de consommation. Ce taux est le rapport entre la quantité d'une substance aromatique consommée inévitablement par la voie des aliments et la quantité de la même substance consommée par le biais des arômes.

Ainsi le 2-trans,6-cis-nonadiénal (présent dans de nombreux produits, bière, pain, légumes...) affiche-t-il un CR de 424.

Pour une substance donnée, un taux de consommation de 10 signifie que son apport en tant qu'additif par le biais des arômes n'influence guère sa consommation inévitable.

Sur 500 substances de la liste GRAS, il apparaît que 62% d'entre elles possèdent un CR supérieur à 10.

**Calcul d'un CR (2-méthyl pyrazine)**

Présence	Concentration (ppm)	Consommation annuelle de l'aliment	Consommation annuelle de cette substance
Boeuf rôti	0.07	34.9 kg	2.44 mg
Bière	0.07	94 kg	6.58 mg
Café	65.0	4.85 kg	312.82 mg
Chips	0.2	1.9 kg	0.38 mg

Consommation annuelle de cette substance calculée pour la population des USA		TAUX DE CONSOMMATION (CR)
PAR L'ALIMENTATION	PAR L'AROMATISATION	
74'112 kg	235 kg	315

L'approche des CR vise à réduire la distinction émotionnelle entre arômes naturels et nature-identiques. Elle met en valeur le risque minimal lié à l'utilisation de substances nature-identiques dans les arômes alimentaires.

## 6. LE CONTROLE DE QUALITE

L'industriel de l'alimentaire qui reçoit livraison d'un lot d'un arôme doit s'assurer de sa conformité pour des raisons techniques: apparence, couleur, densité, viscosité. C'est le contrôle de qualité de routine qui fait appel à des méthodes physiques simples.

Par ailleurs, la multiplicité des sources de substances aromatiques justifie des analyses ponctuelles afin de s'assurer de l'intégrité des produits livrés. Ces analyses sont opérées par chromatographie en phase gazeuse, généralement couplée avec la spectrométrie de masse (GC/MS), après extraction des substances aromatiques volatiles de la matrice de l'arôme. Voici quelques cas-types qui peuvent être élucidés par ces méthodes physico-chimiques:

- présence d'une substance artificielle dans un arôme nature-identique
- présence d'une substance nature-identique dans un arôme naturel (ex.: vanilline de synthèse dans un extrait de vanille naturel;  $\gamma$ -décalactone racémique, donc obtenue par synthèse, dans un arôme naturel de fruit).

### III. LES PIGMENTS

#### 1. STABILITE DES PIGMENTS DANS LES PRODUITS ALIMENTAIRES

Dans l'industrie alimentaire, les matières premières végétales et animales sont soumises à des traitements de transformation mécanique, chimique et thermique. Au cours de ces différents procédés, l'apparition de composés bruns ainsi que la décoloration des pigments sont les principaux problèmes mis en évidence.

Ces phénomènes sont le résultat de réactions enzymatiques ou non enzymatiques intervenant sur les pigments et/ou sur les substrats composés intègres du matériau végétal ou animal.

##### 1.1. Réactions enzymatiques

Quand les fruits et les légumes sont soumis à une désorganisation de leur structure naturelle au cours de la pelure, coupure, réduction en pulpe, congélation, ou déshydratation, des changements tels que le développement de couleurs brunes ou la décoloration du végétal apparaissent. Ces phénomènes de détérioration sont dûs à diverses réactions chimiques catalysées par des enzymes naturellement présentes dans la plante. La désorganisation structurale du matériel végétal détruit les barrières entre substrats, pigments et enzymes, ce qui permet le contact des enzymes avec différents substrats.

###### 1.1.1. Réactions de brunissement

###### **Réactions de brunissement sur pigments**

###### *a) chlorophylle*

La dégradation enzymatique des dérivés de tétrapyrrole c'est à dire des chlorophylles, peut être due à l'action de diverses enzymes.

Quatre types d'enzymes sont capables de catalyser la dégradation en un composé brun, la phaeophytine, elle-même transformée en phéophorbide. Il s'agit des enzymes suivants: chlorophyllases, chlorophylle oxydases, lipoxydases et peroxydases.

###### *b) anthocyanine*

L'intervention d'enzymes comme les phénolases ou les glucosidases provoque l'apparition de dérivés acides, aldéhydes ou de glycosides responsables d'une coloration brune. Ce brunissement peut s'accroître en présence d'oxygène.

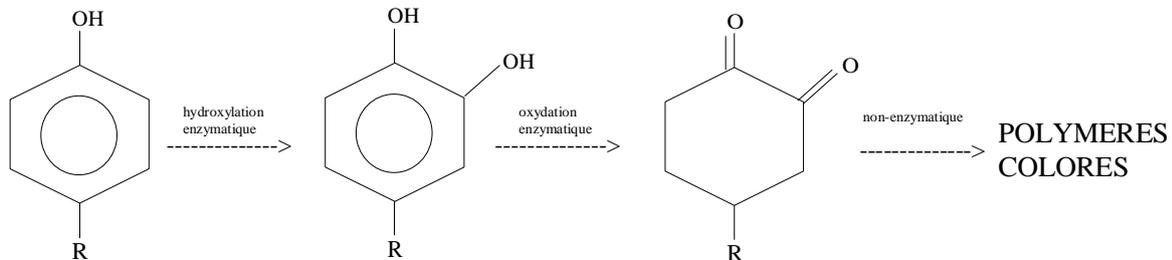
###### *c) caroténoïde*

Le brunissement enzymatique dans les carottes est limité à la surface où la concentration en composés phénoliques est la plus importante; l'acide chlorogénique est le substrat de brunissement le plus important, suivi de la tyrosine.

### **Brunissement sur substrats**

⇒ Les composés phénoliques.

L'apparition de couleurs brunes provient de l'oxydation de composés ortho-hydroxyphénoliques ou orthoquinones, puis de la polymérisation de ces derniers.



Les enzymes responsables de ce brunissement sont les polyphénols oxydases (metalloenzymes).

### **Facteurs influençant le brunissement enzymatique**

Le pH optimum pour l'activité des polyphénoloxydases, ainsi que le brunissement enzymatique se situe entre 6 et 6.5.

L'activité enzymatique décroît à des pH plus bas.

#### **1.1.2. Décoloration enzymatique**

##### **Les réactions de dégradation des caroténoïdes**

La présence de nombreuses doubles liaisons insaturées conjuguées explique la couleur intense des caroténoïdes, allant du jaune au rouge pourpre.

En raison de leur nature fortement insaturée, les caroténoïdes sont capables de s'oxyder très rapidement.

L'initialisation de l'oxydation se produit à l'extrémité de la molécule. L'effet de conjugaison disparaît avec les liaisons et la couleur rouge blanchit. Les radicaux libres formés au cours de l'oxydation participent à l'attaque oxydative des caroténoïdes. On peut remarquer que les enzymes responsables de la dégradation nécessitent des lipides pour fonctionner normalement: ces enzymes sont les lipoxydases et lipoxygénases.

##### **Les réactions de dégradation des chlorophylles**

Ces réactions d'oxydation conduisent à la dégradation de la chlorophylle en produits incolores, mettant en action diverses enzymes dont la lipoxygénase.

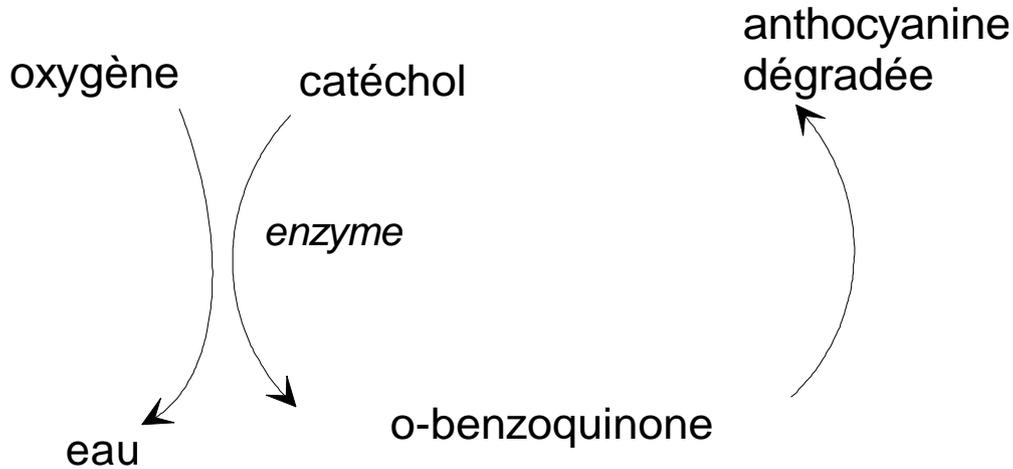
Ces réactions nécessitent la présence d'oxygène et d'acides gras.

##### **Les réactions de dégradation des anthocyanines**

La décoloration des anthocyanines est provoquée par les glucosidases.

La présence de catéchol accélère cette décoloration car il est reconnu comme étant le substrat normal des phénolases.

C'est un mécanisme indirect dans lequel le substrat oxydé exerce une action sur l'anthocyanine, suivant le schéma:



Les peroxydases interviennent également dans la décoloration des anthocyanines, leur action est optimale à pH=4.5-5.5, une température de 60 - 70° C, et une concentration en peroxyde d'hydrogène de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  moles/litre.

### 1.1.3. Les solutions

Prévention du brunissement: Dans le cas du brunissement par les phénoloxydases, plusieurs méthodes peuvent être utilisées:

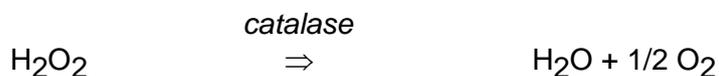
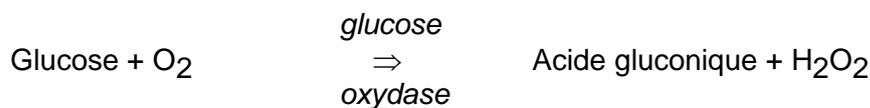
⇒ L'inactivation des enzymes par la chaleur (blanchiment, pasteurisation, appertisation) est très efficace mais modifie les caractères organoleptiques de la denrée.

De plus cette méthode n'est pas applicable pour les fruits et légumes que l'on conserve à l'état cru par réfrigération, congélation ou déshydratation. La technique du blanchiment peut provoquer un brunissement non enzymatique.

⇒ L'irradiation des aliments ne se révèle pas comme un facteur anti brunissement, mais au contraire, il permet un meilleur contact entre substrats et enzymes.

⇒ La séparation entre enzymes et substrats est réalisée par filtration centrifuge, ou par adsorption des substrats phénoliques sur des substances inertes comme les polyvinylpyrrolidones. Elle réduit l'effet de brunissement.

⇒ La suppression d'oxygène est obtenue par le vide, par barbotage d'azote ou en consommant l'oxygène (acide ascorbique ou action de la glucose oxydase et catalase).



⇒ L'immersion des fruits après pelage ou découpage, dans de l'eau légèrement salée ou dans une solution de saccharose ou de glucose, limite l'accès de l'oxygène jusqu'au tissu végétal et son absorption par ce dernier.

⇒ L'utilisation d'inhibiteurs de polyphénoloxydases, dont les plus connus sont: le dioxyde de soufre et le chlorure de sodium.

Le dioxyde de soufre est soumis à des règles d'emploi très strictes et restrictives, alors que le chlorure de sodium est utilisé en dosage très important (risque de provoquer une altération de la saveur).

⇒ L'acide ascorbique est un agent réducteur, utilisé pour prévenir ou inverser une réaction d'oxydation. Son application est autorisée mais limitée.

La cystéine est également employée sous les mêmes conditions que l'acide ascorbique.

De plus l'acide ascorbique doit être dosé fortement pour avoir une action efficace. Il peut également donner naissance à des composés bruns, suite à une dégradation étudiée par ailleurs dans les réactions non enzymatiques.

⇒ Dans les cas des enzymes autres que les phénolases, un abaissement du pH (on emploie généralement des bains d'acide citrique), couplé à la méthode du High-Temperature-Short-Time (HTST) permet de réduire la dégradation du pigment (notamment des chlorophylles).

Malheureusement après trois mois de stockage, l'amélioration apportée par le HTST est perdue.

## **1.2. Les réactions non enzymatiques**

Les réactions non enzymatiques sont en général des réactions de brunissement (formation de pigments bruns ou noirs).

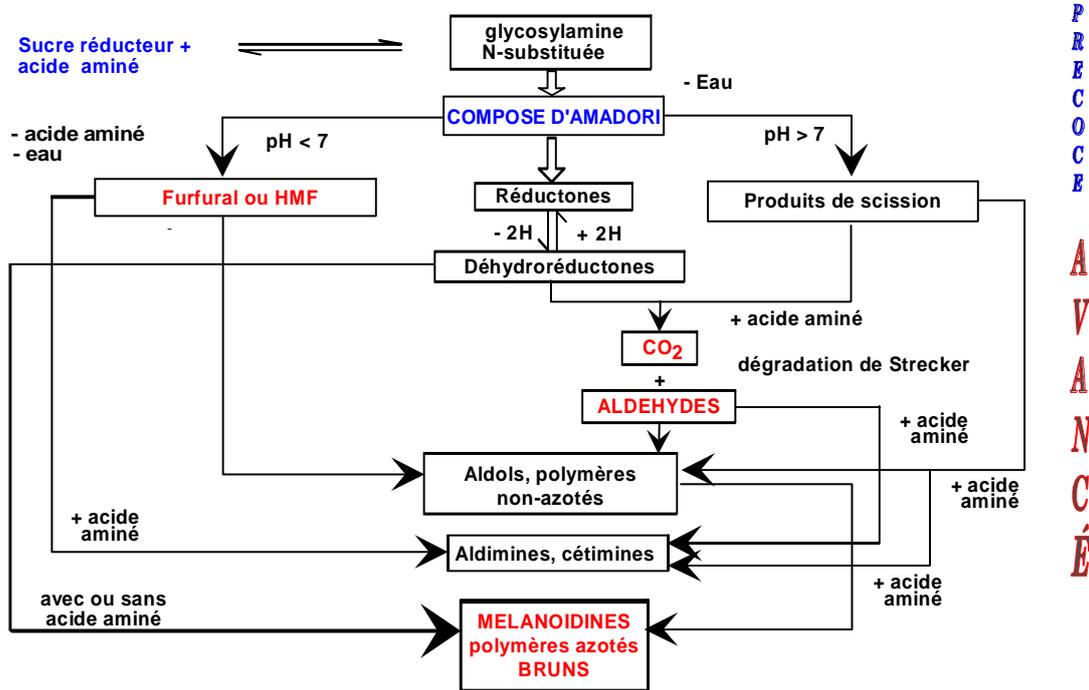
Ce phénomène se manifeste lors des traitements technologiques ou lors de l'entreposage des aliments.

Il apparaît tout particulièrement au cours des opérations de cuisson, de pasteurisation et de déshydratation.

Ces réactions sont initiées par:

- La condensation entre composés carbonyles et groupements aminés (réaction de Maillard).
- La dégradation de composés carbonyles à doubles liaisons conjuguées (oxydation).

### 1.2.1. La réaction de MAILLARD

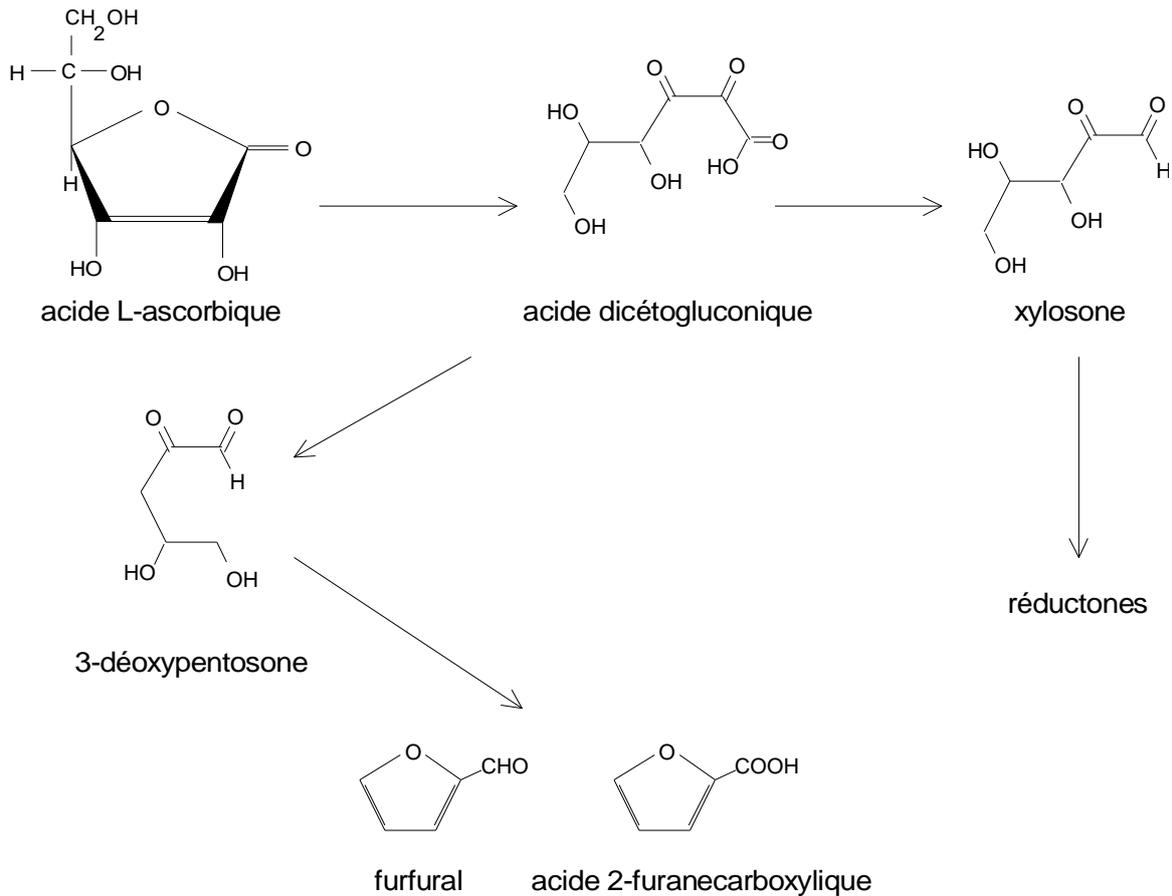


P  
R  
E  
C  
O  
C  
E  
  
A  
V  
A  
N  
C  
É

### 1.2.2. Dégradation de l'acide ascorbique

Le phénomène de brunissement, résultat de la dégradation de l'acide ascorbique, se produit fréquemment dans les jus de fruits, au cours du temps de conservation.

Cette réaction, qui peut se réaliser en présence aussi bien qu'en absence d'oxygène, voit sa vitesse s'accroître en présence de catalyseurs métalliques, tels que  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Il existe donc plusieurs voies réactionnelles qui conduisent toutes à la formation d'acide dicétogluconique, lequel se transforme en xylosone et 3-déoxypentasonone. Les composés subséquents, réductones, éthylglyoxal, furfural et acide 2-furanocarboxylique génèrent des pigments bruns par réaction avec des acides aminés.



### Schéma général de la dégradation de l'acide ascorbique

#### 1.2.3. Les facteurs influençants les réactions non enzymatiques

La nature des sucres réducteurs peut influencer sur le brunissement non enzymatique. Les pentoses (ex: ribose), sont les plus réactifs. Par contre les disaccharides réducteurs (lactose et maltose), sont moins réactifs.

Le saccharose n'entraîne pas de brunissement, sauf dans les aliments acides où il est hydrolysé en glucose et fructose.

Le brunissement non enzymatique est stimulé aux températures élevées. Le blanchiment est une des causes du brunissement.

La vitesse de brunissement est maximale avec une activité d'eau de  $a_w = 0.55-0.75$ .

Les aliments déshydratés jusqu'au niveau de la couche monomoléculaire d'eau, sont les plus stables, s'ils sont conservés à l'abri de l'humidité, ce qui nécessite des emballages imperméables à la vapeur d'eau.

A chaque réaction de brunissement non enzymatique, correspond un pH optimum.

- Réaction de Maillard pH = 6-8
- Réarrangement d'Amadori pH = 5.5
- Dégradation de l'acide ascorbique pH < 5.5

On peut donc mettre en évidence des groupes d'aliments caractérisés par des types de réactions non enzymatique:

⇒ Le lait et les oeufs avec un pH compris entre 6 et 8, sont favorables à la réaction de Maillard.

⇒ Les jus et les jus concentrés de fruits acides (citron, pamplemousse), produits pauvre en acides aminés, sont favorables à la dégradation de l'acide ascorbique et du fructose. Ces réactions sont catalysées par l'acide citrique et par certains acides aminés qui peuvent être présents.

⇒ Dans les aliments à pH intermédiaire (ex:le jus d'orange), la réaction de Maillard et la dégradation de l'acide ascorbique interviennent en même temps.

#### 1.2.4. Les solutions

⇒ L'élimination des substrats qui consiste à éviter ou à réduire la présence de sucres tels que: le glucose. Ce résultat peut être obtenu en oxydant le glucose en acide gluconique par la glucose oxydase, ou en l'éliminant par fermentation.

De même toute addition de saccharose lors de la formulation de certains aliments, sera réduite voir nulle, ou alors appliquée après le traitement thermique.

⇒ Le contrôle de la température et de l'humidité au cours du traitement et du stockage du produit.

C'est souvent au cours de la déshydratation que les risques de brunissement sont les plus fréquents. Ils interviennent pendant la phase où la teneur en eau est au dessous de 20 %, en même temps que s'élève la température.

Pour éviter une trop longue période d'exposition de l'aliment à haute température (blanchiment...), des techniques de "high temperature short time" sont utilisées. De plus, les aliments déshydratés doivent être conservés à une température ne dépassant pas 25° C.

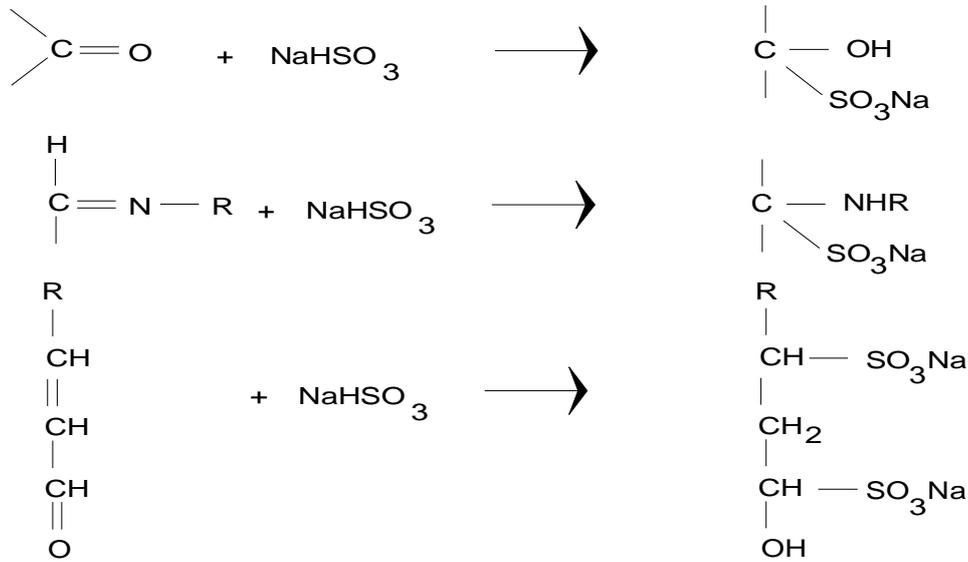
⇒ Une trop forte concentration des jus de fruits ainsi qu'un entreposage à une température trop élevée peut provoquer un brunissement.

⇒ L'acidification du produit ralentit le brunissement.

⇒ Le moyen le plus efficace contre le brunissement non enzymatique reste l'utilisation de l'acide sulfureux, utilisé sous forme de gaz ou de sels.

En réagissant avec les composés carbonylés, les carbonylés insaturés et les bases de Schiff, ils provoquent la formation de sulfonates, composés très stables.

Ex.:



Cependant dès que les sulfites libres sont épuisés, l'initialisation du brunissement est enclenchée.

L'anhydride sulfureux et les sulfites sont utilisés à doses relativement faibles, au cours du traitement des fruits et des légumes: purée déshydratée de pommes de terre, pommes déshydratées en tranches, marrons glacés, et jus concentrés d'agrumes (dans ce dernier cas, certains inconvénients peuvent apparaître, comme des modifications d'arômes et de pigments, destruction de vitamine B<sub>1</sub> et incompatibilité avec les emballages en fer blanc avec production d'hydrogène sulfuré).

⇒ L'acide galacturonique permet de ralentir les réactions de brunissement. Il est présent sous forme de traces dans les tomates, et son absence dans cet aliment est le signe d'une totale inactivation enzymatique.

### 1.3. Conclusion

Les phénomènes d'altération de la couleur dans les produits alimentaires sont complexes. Ils dépendent à la fois du choix des matières premières, des contraintes physiques/chimiques liées au procédé, des interactions entre les différents composants de la matrice alimentaire, de la qualité de l'emballage et des conditions de stockage. L'examen de tout problème de décoloration est par conséquent unique.

Avant d'entreprendre un programme d'investigations, il apparaît également indispensable de connaître les produits pour lesquels la dégradation des pigments constitue un défaut majeur, et perçu comme tel par le consommateur. Une fois ces produits sensibles ciblés, il conviendra d'examiner pour chacun d'eux quelle approche est la plus appropriée:

- ⇒ Choix optimisé des matières premières.
- ⇒ Modification du procédé.
- ⇒ Utilisation d'agents chimiques.

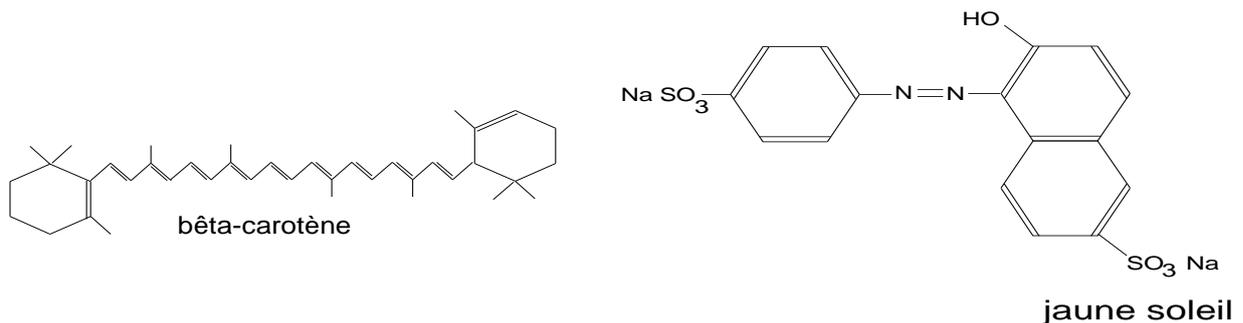
⇒ Utilisation d'extraits naturels à fonction protectrice.

⇒ Edification de barrières entre les pigments et leurs agresseurs.

## 2. UTILISATION DE COLORANTS NATURELS

### 2.1. Pourquoi utilise-t-on des colorants?

Un simple coup d'oeil sur les structures chimiques de deux colorants habituels met en évidence le système de doubles liaisons conjuguées:



C'est ce système qui est responsable de la sensibilité de ces molécules à la lumière.

Bien qu'ils soient utilisés en micro-quantités, les colorants alimentaires jouent un rôle unique dans l'acceptation des aliments par le consommateur. De fait, la première appréciation d'un aliment par le consommateur est liée à sa couleur. L'expérience nous apprend à associer la couleur à la qualité et aux propriétés sensorielles d'un produit. L'apparence d'un aliment influence notre perception de son goût, de son arôme et de sa texture et par conséquent joue un rôle majeur dans notre plaisir.

L'usage des colorants remonte loin dans l'histoire de l'homme.

Jusqu'au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, les colorants utilisés dans l'alimentation étaient obtenus à partir de sources naturelles. En 1856, Sir Williams Henry Perdin découvrit le premier pigment organique synthétique, ouvrant ainsi la voie à un foule de nouveaux colorants. Les colorants devinrent alors le meilleur moyen de dissimuler les déficiences des produits industriels. Cette prolifération apparut bientôt comme un danger menaçant la santé de l'homme. Des substances toxiques étaient ainsi incorporées dans les aliments. Par ailleurs, la pureté des colorants n'était pas contrôlée, des colorants inutilisables dans l'industrie textile étaient même parfois utilisés dans l'industrie alimentaire. Lorsque le grand public apprit que l'arsenic et le mercure étaient utilisés dans la fabrication de certains colorants, il s'en suivit une psychose dont les effets persistent encore.

De nos jours, le législateur a banni nombre colorants, et établi des doses limites très sévères pour certains autres. Pratiquement chaque colorant se voit attribuer une dose journalière admissible (DJA) par le Comité Expert du FAO/WHO (Food and Agricultural Organization/World Health Organization). Ceci garantit le consommateur de l'innocuité des colorants présents dans son alimentation.

Etant donné que les colorants influencent notre perception des aliments, on les rajoute afin de:

- restituer l'apparence originale d'un aliment dont la couleur a été dégradée au cours d'un procédé
- garantir l'uniformité de la coloration en dépit des variations naturelles de l'intensité de couleur
- intensifier la couleur naturelle d'un aliment lorsque le consommateur associe une couleur plus soutenue avec un type de goût
- protéger l'arôme et les vitamines sensibles à la lumière durant le stockage, par un effet d'écran
- assurer une garantie visuelle de qualité

## 2.2. Les principaux colorants naturels

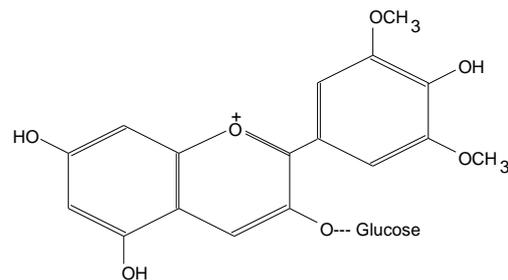
Ces pigments sont obtenus de sources animales, végétales ou minérales. Les copies de synthèse de colorants naturels peuvent également être considérées dans cette catégorie. Les colorants que l'on ajoute aux aliments sont les extraits oléosolubles ou les extraits solubles à l'eau (parfois leurs laques) des matériaux organiques colorants naturels et les pigments insolubles de matériaux minéraux organiques. Les extraits peuvent être les produits d'extractions physiques simples ou bien de modifications chimiques destinées à les rendre consommables.

La vague naturelle conduit à l'utilisation de plus en plus généralisée des colorants naturels. Cependant l'utilisation de tels colorants reste problématique car ils n'offrent pas les mêmes caractéristiques de teinte et de stabilité que les pigments artificiels.

Les colorants organiques naturels qui suivent sont classés selon leur structure chimique.

### 2.2.1. Les Flavonoïdes

Parmi les pigments naturels, les anthocyanes forment le groupe le plus vaste de colorants solubles à l'eau dont les couleurs attrayantes de la plupart des fruits, des jus des fleurs et des feuilles s'étendent du rouge-fraise au bleu. La source la plus riche en anthocyanes est sans conteste le raisin rouge.

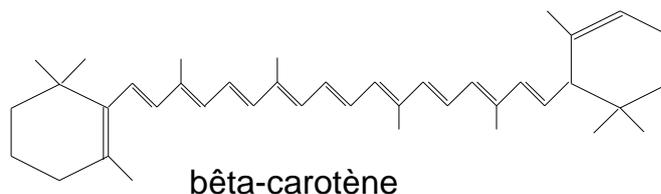


Malvidine-3-glucoside

Un élément intéressant des anthocyanes est leur variation de couleur en fonction du pH. En milieu acide, ils sont rouges, mais leur teinte s'affaiblit lorsque le pH s'élève. Les solutions alcalines ou neutres préparées fraîchement sont violettes ou bleues, mais leur couleur s'affaiblit peu à peu. De fait, c'est la caractéristique la plus désavantageuse des anthocyanes que leur faible intensité dans des milieux faiblement acides ou neutres.

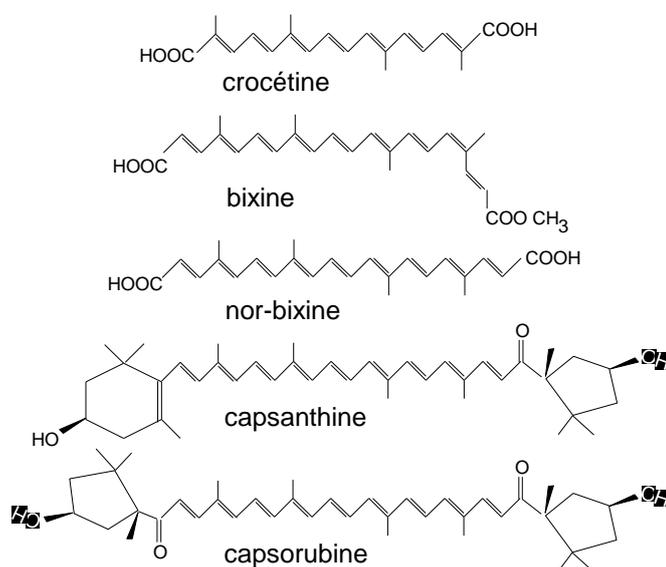
### 2.2.2. Les Caroténoïdes

Les Caroténoïdes forment un groupe de pigments particulièrement répandus. Certains d'entre eux sont désormais disponibles grâce à une industrie chimique hautement développée. Leur présence dans la nature n'est pas forcément évidente car ils sont dissimulés par d'autres pigments (par exemple les feuilles qui jaunissent en automne).



Ces composés sont néanmoins responsables des couleurs rouge vif, orange et jaune des fruits, légumes et champignons, de même que des fleurs, des insectes, des oiseaux, des poissons et autres animaux.

Différents extraits naturels renfermant des caroténoïdes ont été utilisés comme colorants alimentaires depuis des siècles. Ces exemples comprennent les couleurs jaune du safran (crocétine), le jaune-rosé de l'annato (bixine et nor-bixine), le rouge-orangé du paprika (capsanthine et capsorubine), différentes couleurs obtenues à partir d'extraits de feuilles, le jaune-orangé des carottes (carotènes) et le jaune profond de l'huile de palme rouge, utilisé autrefois dans la margarine.



Une autre caractéristique importante des caroténoïdes est leur apport nommé provitamine A. Mis à part l'apport donné par les vitamines de synthèse, l'homme et les animaux de la ferme disposent d'une source de vitamine A dans les carotènes et caroténoïdes.

La plupart des caroténoïdes sont insolubles dans l'eau et faiblement solubles dans les huiles. A l'état pur, les cristaux de caroténoïdes sont très sensibles à l'oxydation. Il est nécessaire de les conserver sous vide ou sous atmosphère inerte. L'oxydation est accélérée par l'action de la lumière et, en présence d'huiles, par les catalyseurs métalliques, en particulier le cuivre, le fer et le manganèse. Le contact avec des hydroperoxydes d'acides gras induit une décomposition radicalaire.

### 2.2.3. Les Mélanoïdines: le caramel

Les mélanoïdines sont le résultat d'une condensation aldolique complexe suivie d'une polymérisation. C'est ainsi que le caramel est produit par l'action contrôlée de la chaleur sur les hydrates de carbone (glucose, sirops de glucose, saccharose, sucres invertis ou

fructose). La production industrielle de caramel colorant fait généralement appel à des auxiliaires technologiques pour promouvoir la caramélisation.

Il existe différentes qualités de caramel:

- a) caramel I (E 150 a) présence d'acides, bases tels que l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide phosphorique ou hydroxyde de sodium, à l'exclusion d'acides aminés ou composés ammonium.
- b) caramel II (E 150 b) présence de composés contenant du sulfite (sulfite caustique).
- c) caramel III (E 150 c) présence de composés ammonium.
- d) caramel IV (E 150 d) présence de composés contenant de l'ammonium et du sulfite (sulfite d'ammonium).

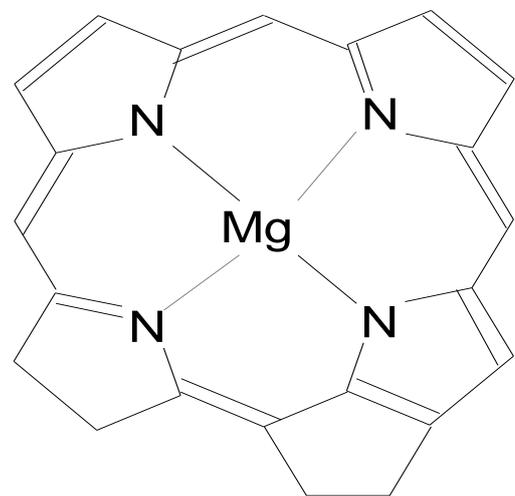
Le risque de formation d'amines carcinogènes conduit nombre de fabricants à préférer le caramel standard malgré son goût légèrement amer, sa couleur moins intense et sa précipitation en milieu acide.

On utilise le caramel principalement dans les boissons carbonatées. Un de ses désagréments est sa teinte jaune-brun. C'est cependant un colorant bon marché.

#### 2.2.4. Les Porphyrines: la chlorophylle

Les porphyrines sont des composés macrocycliques renfermant quatre noyaux pyrrole. Deux groupes sont habituellement utilisés comme colorants alimentaires: les chlorophylles et les hèmes.

La chlorophylle est le pigment naturel le plus répandu. Les colorants verts des légumes, des feuilles et des fruits sont des complexes magnésiques de porphyrine. Par substitution de l'ion magnésium par un ion cuivre, l'on obtient une substance dont les ions cuivriques ne sont pratiquement pas amovibles par métabolisme, ce qui la rend acceptable pour l'alimentation. La chlorophylle est aisément hydrolysée en chlorophylline, également utilisé comme colorant.



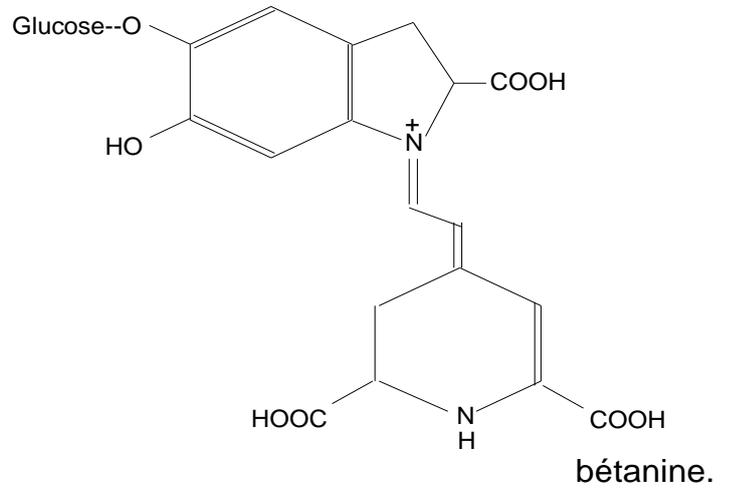
chlorophylle

Quant aux pigments rouges et bruns de la viande, ce sont des complexes ferreux de porphyrine.

### 2.2.5. Les Bétalines

Les bétalines sont les matières colorantes responsables des teintes rouge et jaune de nombreuses variétés de betterave et de baies.

Le rouge de betterave convient aux produits de courte durée de conservation tels les produits laitiers. A l'instar de nombreux colorants naturels, le rouge de betterave est très instable et l'addition d'acide ascorbique ne contribue pas à éviter la perte de couleur.

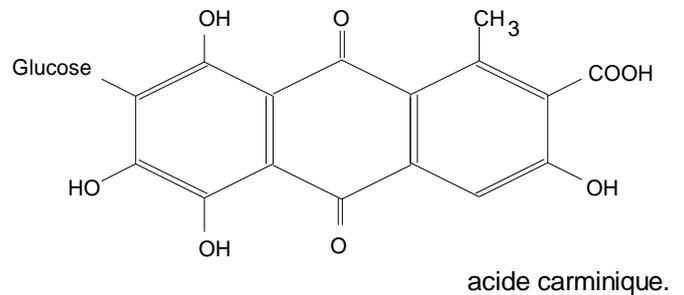


### 2.2.6. Les Quinoïdes

Les pigments quinoïdes sont largement répandus dans la nature. La plupart sont jaunes, rouges et bruns. Ils proviennent de racines, de bois et d'écorces. On les trouve également chez les insectes.

La cochenille est un colorant rouge extrait des abdomens des femelles d'un insecte de l'espèce *Dactylopius Coccus Costa* ou *Coccus Cacti L.* L'insecte est élevé sur les cactus, récolté à la main et séché au soleil. Les principaux lieux de production sont le Pérou, l'Equateur, le Guatemala, le Mexique et les Iles Canaries.

La production de 1 kilo de cochenille contenant 10% de pigment nécessite 140'000 insectes.



Le colorant bois de santal appartient également à cette catégorie de pigment.

### 2.2.7. Autres colorants naturels

- **Curcuma:** c'est une épice à rôle colorant secondaire, obtenue par extraction aux solvants des rhizomes moulu de *Curcuma Longa L.*
- **Riboflavine:** plus connu sous le nom de vitamine B2. Utilisé principalement comme source de vitamine. On l'utilise parfois dans les céréales et les confiseries enrobées.
- **Noir de charbon:** le noir végétal est produit par carbonisation de matières végétales et consiste essentiellement en carbone finement divisé.
- **Huile de maïs:** liquide rouge-brun composé principalement de glycérides, d'acides gras, de stostérois et de pigments caroténoïdes. On l'obtient par extraction à l'alcool isopropylique et à l'hexane des fractions de gluten de grains de maïs.
- **Jus de fruits ou de légumes:** les jus, concentrés ou non, obtenus par pressage de fruits ou de légumes comestibles peuvent également être utilisés comme colorants.

#### IV. BIBLIOGRAPHIE

- ADDA, J., RICHARD, H. (Eds.): International symposium on food flavors. Technique et Documentation (Lavoisier). Paris. 1983
- ASHURST, R.P., Food flavourings, BLACKIE (1991)
- BERK, Z., Introduction to the biochemistry of foods, 1976.
- BESSIERE, Y., and THOMAS, A.F., Flavour science and technology, WILEY (1990)
- CHEFTEL, J.C. & H., Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments, vol.1,1977.
- COUNSELL, Natural colours for foods and other uses, 1981.
- ESKIN, N.A. MICHAEL, Plant pigments, flavors and textures: the chemistry of selected compounds, 1979.
- FENNEMA, O.R., Food Chemistry, Dekker, 1985
- GIVAUDAN-ROURE: A short introduction to flavors (1992)
- GLICKSMAN, M., Gum Technology in the Food Industry, Food Sci. & Technology, A Series of Monographs, ACADEMIC PRESS, 1969
- GRAHAM, H.D., Food Colloids, The AVI Publishing Co., Inc., 1977
- GRINSTED PRODUCTS, courtesy document
- GROSCH, W.: Analyse von Aromastoffen. Chem. unserer Zeit 24, 82 (1990)
- HEATH, H.B., REINECCIUS, G.: Flavor chemistry and technology, AVI Publ. Comp., Inc., Westport, Connecticut, 1986
- HENDRY, G.A.F., & HOUGHTON, J.D., Natural Food Colorants, Blackie, 1992
- I.O.F.I. International Organization of the Flavour Industry: Code of practice
- IMESON, A., Thickening and Gelling Agents for Food, BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONAL, 1992
- KELCO INTERNATIONAL, courtesy document
- LAWRENCE, A.A., Edible Gums and Related Substances , Food Technology Review N° 9, NOYES DATA CORP., 1973
- LAWRENCE, A.A., Natural Gums for Edible Purposes, Food Technology Review N° 36, NOYES DATA CORP., 1976
- MAARSE, H. (Ed.): Volatile compounds in foods and beverages, Marcel Dekker, inc., New York, 1991
- MAYER/COOK, The chemistry of natural colouring matters, 1943.
- OHLOFF, G., FLAMENT, I, PICKENHAGEN, W.: Flavor chemistry. Food Rev. Int. 1, 99 (1985)
- PELLERIN, P., Extraction au CO<sub>2</sub> supercritique des matières premières naturelles et aromatiques, PARFUMS, COSMETIQUES, AROMES N°71 (1986)
- PRIESTLEY, Effects of heating on foodstuffs, 1979.

RICHARD, H., Epices et aromates, TEC & DOC-LAVOISIER (1992)

SANOBI BIO-INDUSTRIES, courtesy document

SCHREIER, P.: Chromatographic studies of biogenesis of plant volatiles. Dr. Alfred Hèthig Verlag: Heidelberg. 1984

STOFBERG J., Beyond the GRAS Lists, Perfumer & Flavorist, Vol. 12, pp. 19-22, October/November 1987

STOFBERG J., KIRSCHMAN J.-C., The Consumption Ratio, Fd. Chem. Toxic. Vol. 23, No 9, pp. 857-860, 1985

STOFBERG J., The Flavor of Food-How Natural is Natural, Perfumer & Flavorist, Vol. 10, pp. 2-6, February/March 1985

TERANISHI, R., BUTTERY, R.G., SHAHIDI, F. (Eds.): Flavor chemistry - Trends and Developments. ACS Symp. Ser. 388 (1989)

VAN STRATEN, S., and MAARSE, H., Volatile Compounds in Food, Nth edn., TNO, Zeist (1988) suppl. N

WALFORD, J. et al., Developments in food colours, vol. 1 and 2, 1980, 1984.

WHISTLER, R.L., Industrial gums, 2nd Edition, ACADEMIC PRESS, 1973

WIELAND, H., Enzymes in food processing and products, 1972.

WUHRMANN, J.J., Savoury flavours, Presentation at the joint meeting of the British Society of Flavourists, (1985)

ZIEGLER, E.: Die natürlichen und künstlichen Aromen. Dr. Alfred Hüthig Verlag: Heidelberg. 1982