

# **IMPORTANCE DES COMPOSES SOUFRES EN CHIMIE DES AROMES**

Dr. Xavier Fernandez

Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes,  
UMR CNRS 6001, Université de Nice-Sophia Antipolis

Xavier.Fernandez@unice.fr

# Généralités : composés organiques soufrés

- ❖ Le soufre est connu depuis l'antiquité pour ses vertus curatives (cataplasmes)
- ❖ Présence de soufre synonyme d'activité biologique (ponts disulfures des protéines)
- ❖ Élément important en chimie organique (nombre d'oxydation qui peut varier entre -2 et +6)
  - Fonctions équivalentes aux fonctions oxygénées
  - Disulfures, polysulfures, sulfoxydes, sulfones...

- ❖ **Composés organiques soufrés volatils :**  
image très négative



⇒ ***molécules d'impact organoleptique***

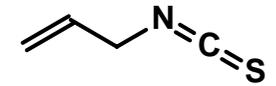
# Généralités : composés organiques soufrés

❖ Les composés soufrés peuvent constituer une part très importantes des composés aromatisants de certains aliments

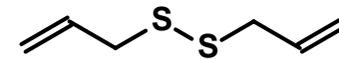
❖ Les crucifères (chou, choux-fleurs, brocoli...)

❖ Les alliés (ail, oignon, échalote, poireau...)

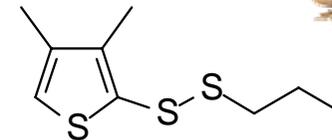
➡ **Composés aromatisants clés**



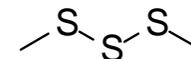
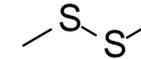
0,04 ppb



30 ppb



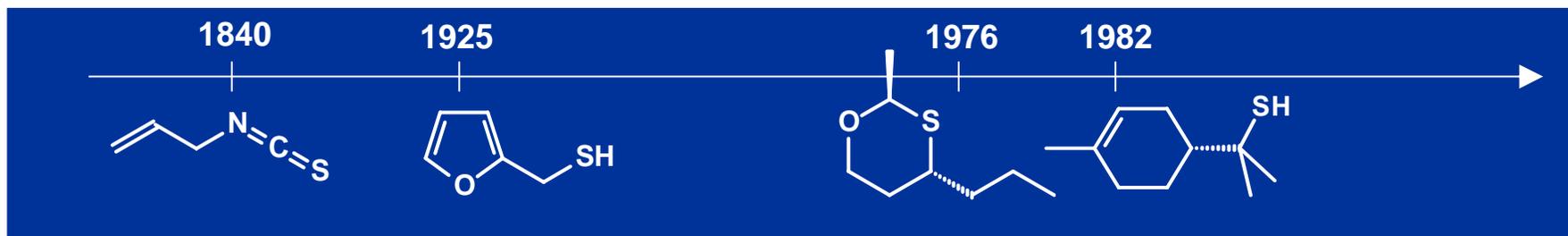
0.01-0,05 ppb



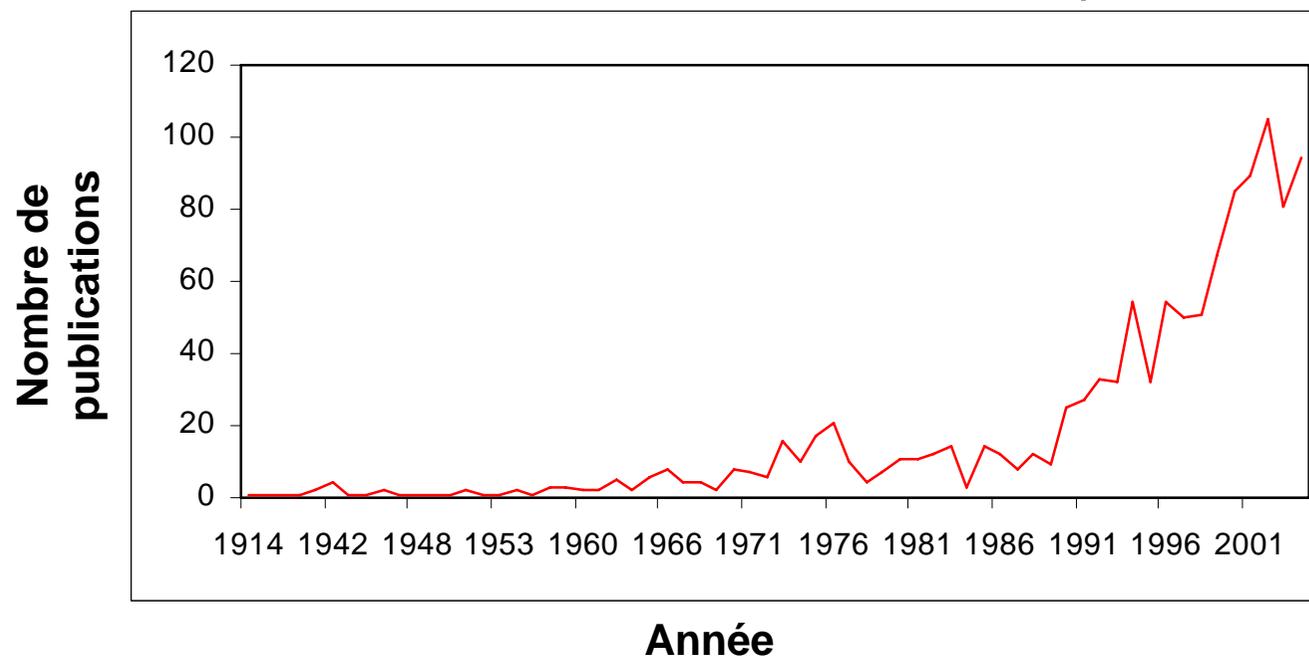


# Généralités

## ❖ Découverte des composés soufrés volatils



## ❖ Composés volatils soufrés en chimie des arômes et parfums



Recherche sur SciFinder (CAS on-line) analysée par année.  
mots-clés : flavour, fragrance, sulfur (sulphur).

# Classification des composés soufrés autorisés en Europe



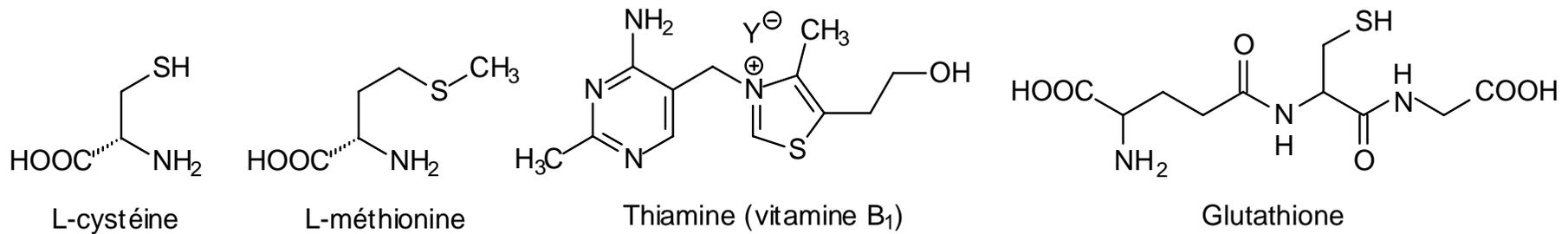
Classe	Nombre de composés
Sulfures et polysulfures	151
dont Alkylthio-*	59
Sulfures	38
Disulfures	33
Trisulfures	11
Polysulfures	10
Thiols	88
Thiazoles	54
Thiophènes	39
Thioesters	33
Thianes	11
Thiazines	9
Thiolanes	8
Isothiocyanates	5
Sulfoxydes et sulfones	3
Divers	13
<b>TOTAL</b>	<b>414**</b>

\* composés comportant deux groupements fonctionnels dont une fonction sulfure.

\*\* 11 composés comportent deux fonctions soufrées parmi les 403 composés de la liste

# Formation des composés soufrés dans nos aliments

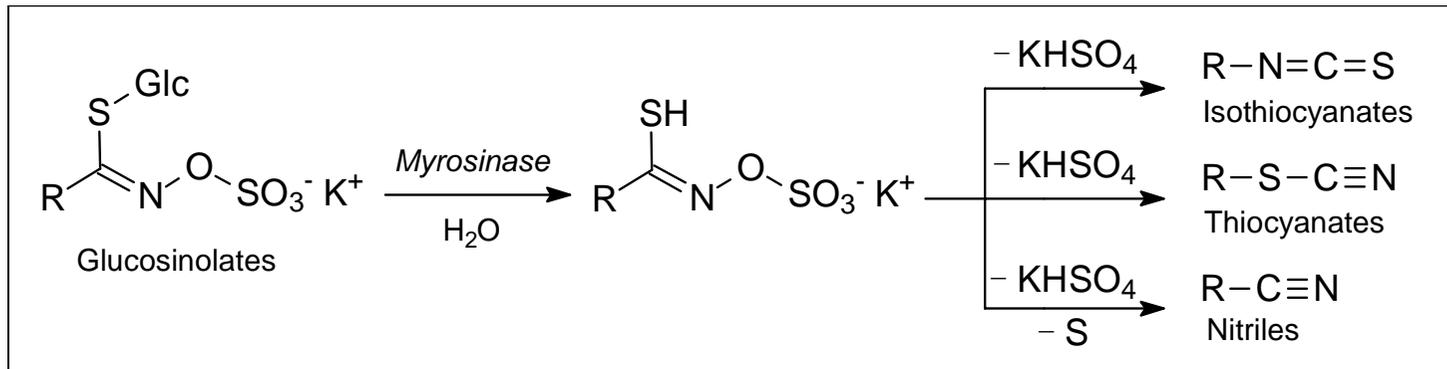
- ❖ Plusieurs processus à l'origine des composés soufrés
- ❖ Voies enzymatiques
- ❖ Réactions thermiques
- ❖ **Les sources de soufre**



# Formation des composés soufrés dans nos aliments

## Voies enzymatiques

### ❖ Voie de la myrosinase (*cruciferae*)



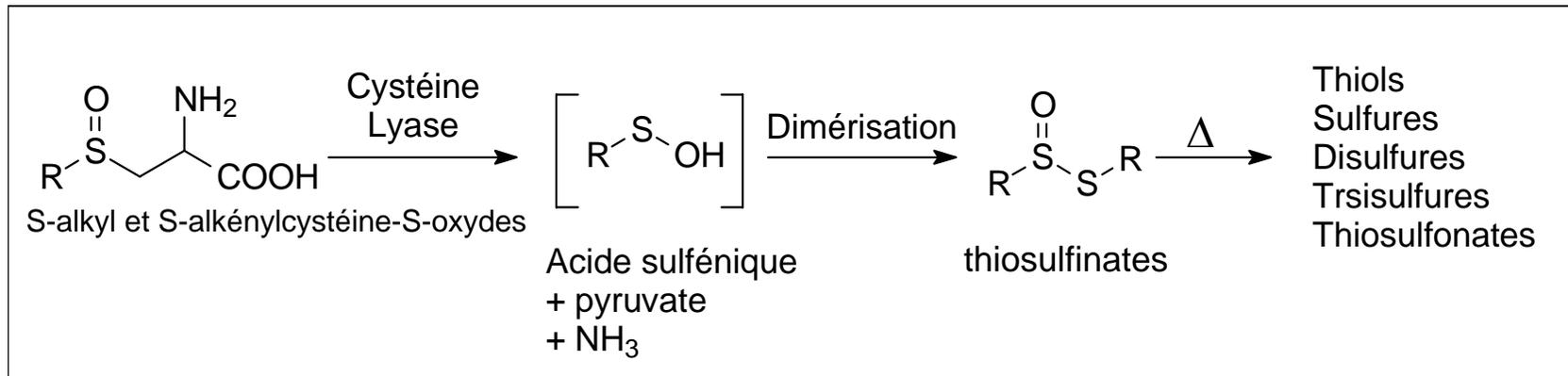
Glc : motif  $\beta$ -D-glucopyranose

- début de la réaction : dégradation des tissus
- 120 glucosinolates naturels (plus d'une centaine chez les crucifères)
- formation des glucosinolates : processus complexes impliquant plusieurs acides aminés

# Formation des composés soufrés dans nos aliments

## Voies enzymatiques

### ❖ Voie des *cystéine-lyases* ou *alliinases*



- caractéristique des espèces du genre *Allium*
- début de la réaction : dégradation des tissus
- thiosulfinate définissent l'odeur d'oignon ou d'ail fraîchement coupé

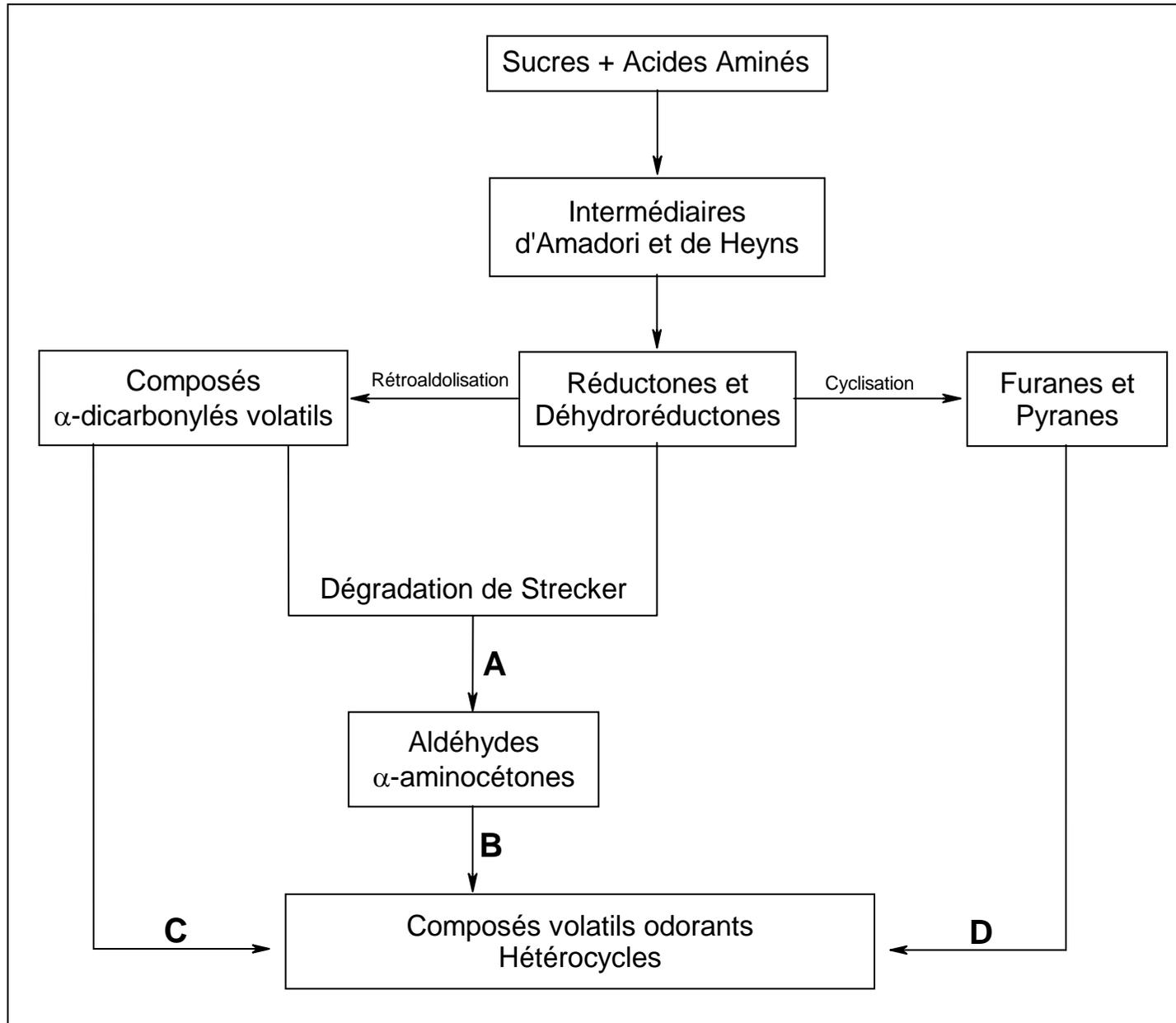
# Formation des composés soufrés dans nos aliments

## Réaction de Maillard

- ❖ Réaction de brunissement non-enzymatique
- ❖ Réaction entre des acides aminés et des sucres réducteurs sous l'action de la chaleur
- ❖ Réarrangement et dégradation des différents intermédiaires (Amadori, Heyns) conduisent à la formation de nombreux composés soufrés et hétérocycles volatils
  - Thiophènes
  - Thiazoles
- ❖ Formation de pigments bruns appelés mélanoïdes (~ totalité de la masse introduite)

# Formation des composés soufrés dans nos aliments

## Réaction de Maillard



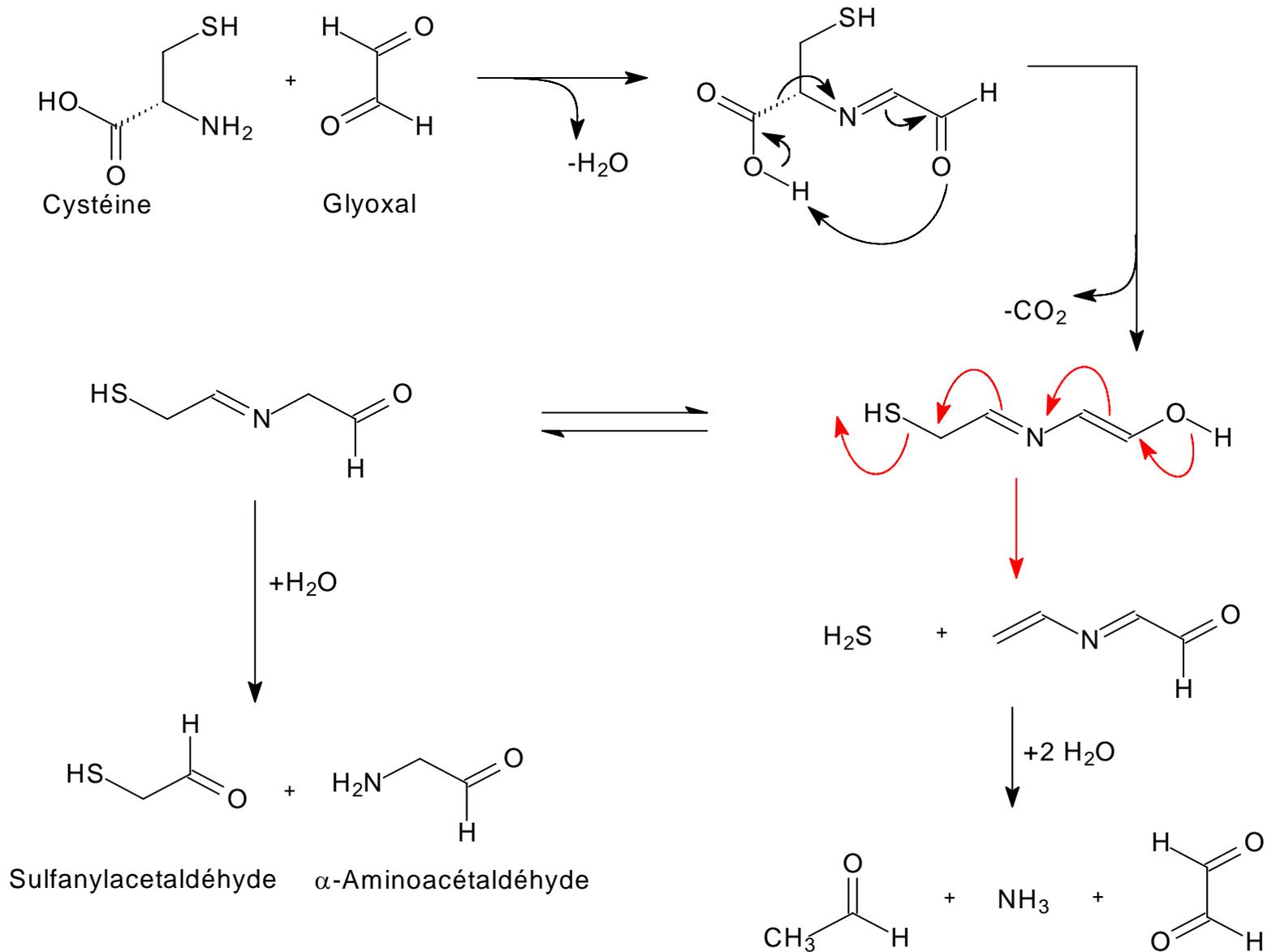
# Formation des composés soufrés dans nos aliments

## Dégradation de Strecker

- ❖ Une des étapes les plus importantes des réactions de Maillard
- ❖ Réaction d'acides aminés avec les composés  $\alpha$ -dicarbonylés ou les réductones et déhydroréductones
- ❖ Dégradation de la cystéine
  - formation de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  et acétaldéhyde
  - sulfanylacétaldéhyde,  $\alpha$ -aminocétones ou aldéhydes
- ❖ Formation des précurseurs des hétérocycles soufrés

# Formation des composés soufrés dans nos aliments

## Dégradation de Strecker



# Axes de recherche

## ❖ Composés volatils soufrés en chimie des arômes

Recherche en chimie analytique

- Analyse de l'arôme des aliments
- Evaluation sensorielle

➡ *Mise en évidence de nouvelles molécules*

Recherche en synthèse organique

- Mise au point de voies d'accès aux molécules naturelles

➡ *Applications industrielles*

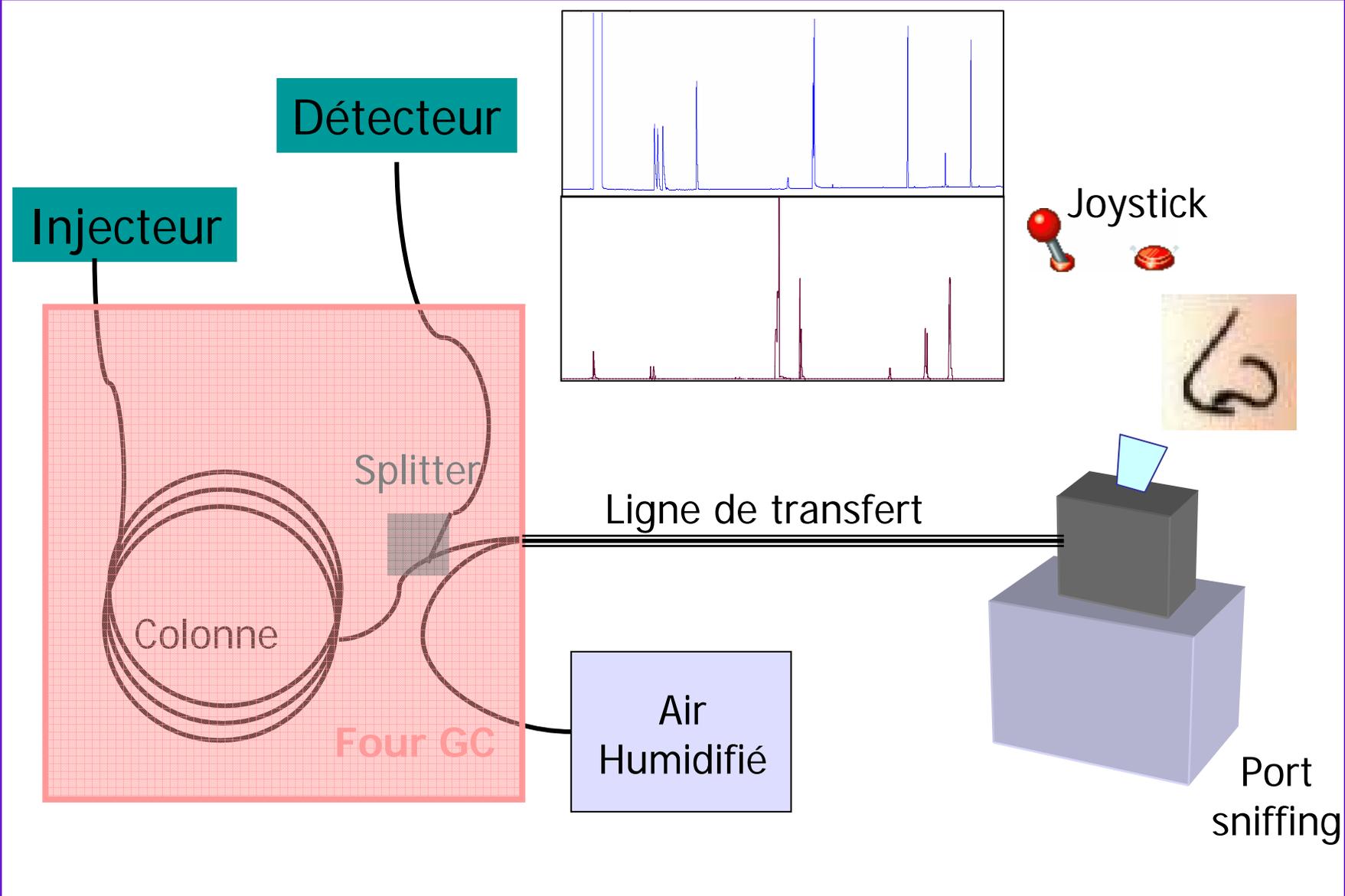
- Synthèses d'analogues

➡ *Amélioration du potentiel organoleptique  
Recherche de nouvelles fragrances*

# Identification des composés soufrés dans nos aliments

- ❖ Identification des composés aromatisants : Chromatographie en phase Gazeuse (GC/MS)
  - Indices de rétention
  - couplage avec un spectromètre de masse (GC/MS)
  
- ❖ Grande partie des composés soufrés présents à l'état de traces dans nos aliments
  
- ❖ Nécessité d'utiliser des méthodes complémentaires
  - Détecteurs spécifiques (FPD, PFPD, SCD, AED)
  - Couplage avec l'olfactométrie (GC/O)
  
- ❖ Mise en évidence de composés soufrés, enrichissement ou isolement et identification

# Le couplage GC/Olfactométrie



# CONTRAINTES POUR OBTENIR DES RESULTATS PERTINANTS ET REPRODUCTIBLES

## ■ Echantillon



- Représentativité de l'extrait
- Choix de la technique d'extraction

## ■ Environnement



- Calme
- Neutre
- Agréable

## ■ Panélistes



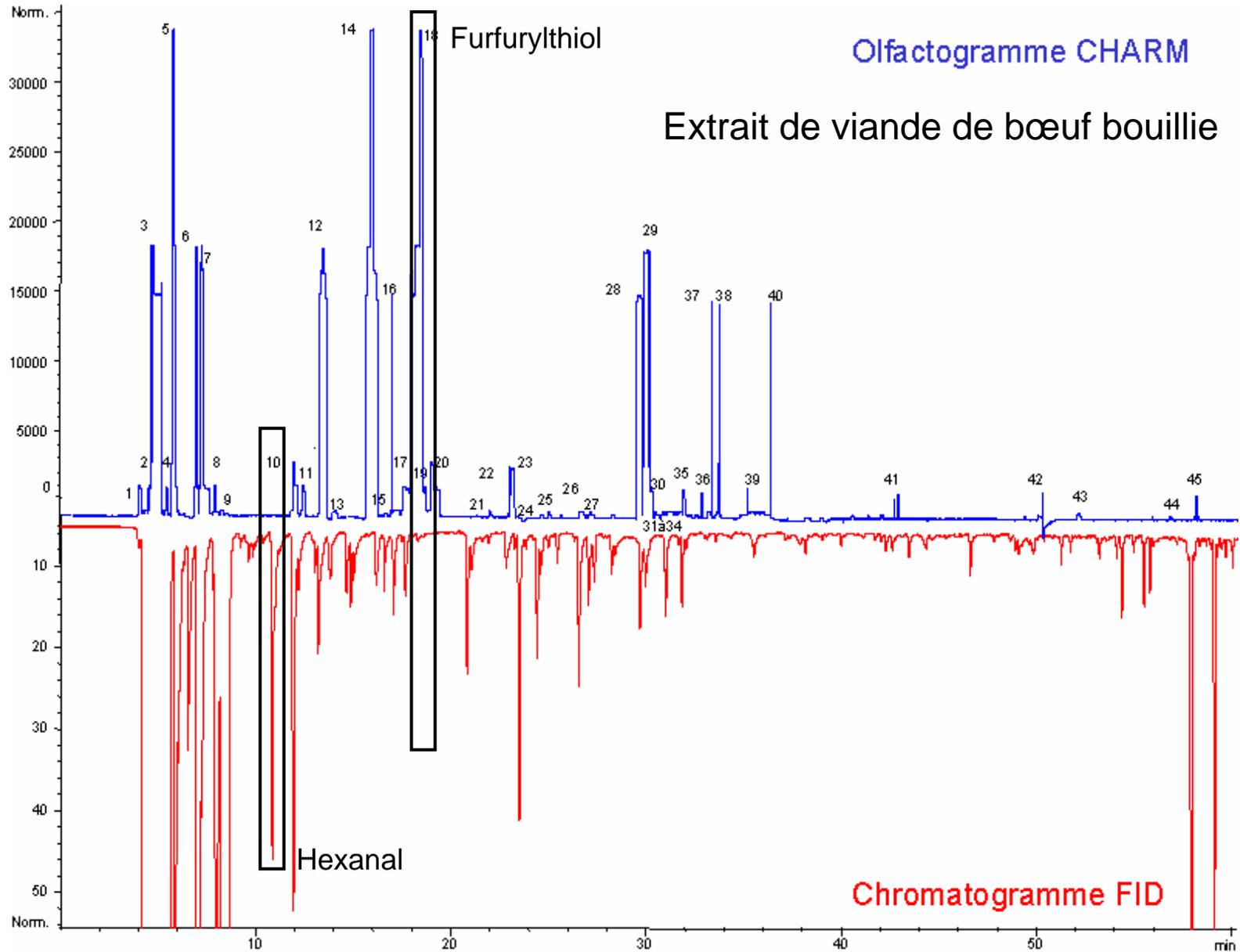
- Sensibilité individuelle
- Etat physique du juge
- Concentration

## ■ Traitement des données

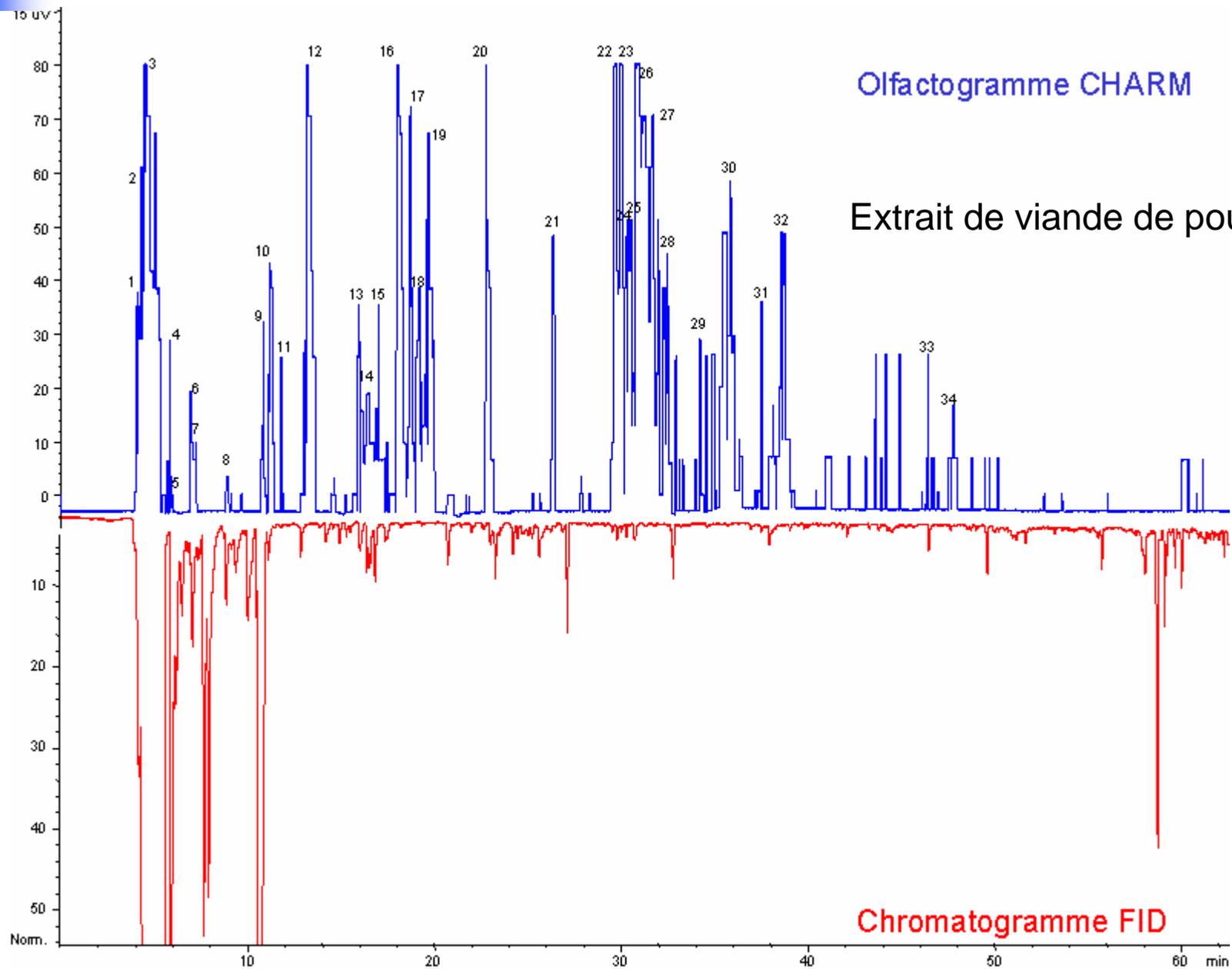


- Méthodes GC/O

# Le couplage GC/Olfactométrie



# Le couplage GC/Olfactométrie



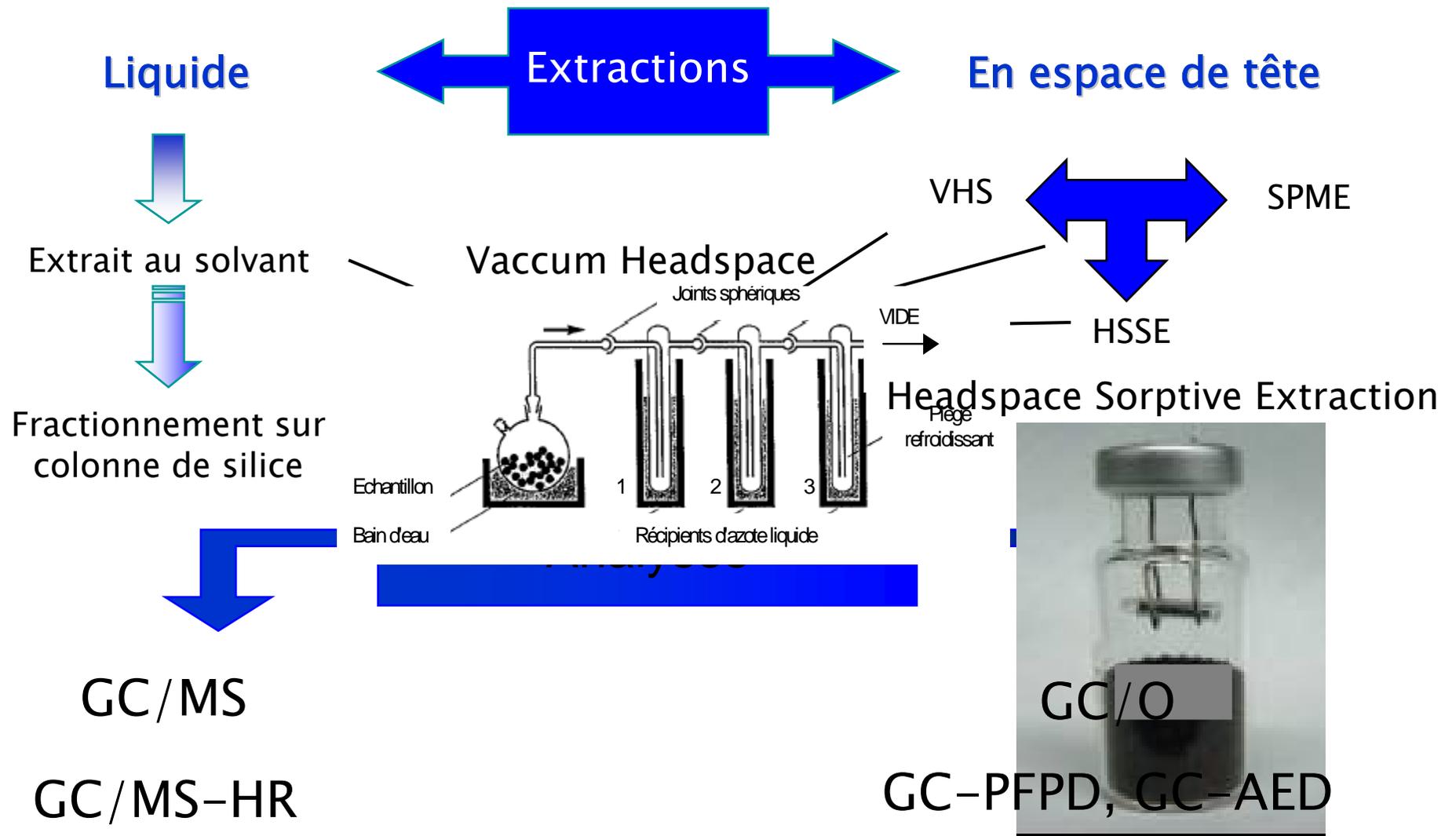
# Identification des composés aromatisants d'un fruit de mer : le violet (1/7)

- Fruit de mer méditerranéen
- Arôme typique “marin, iodé”



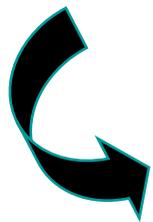
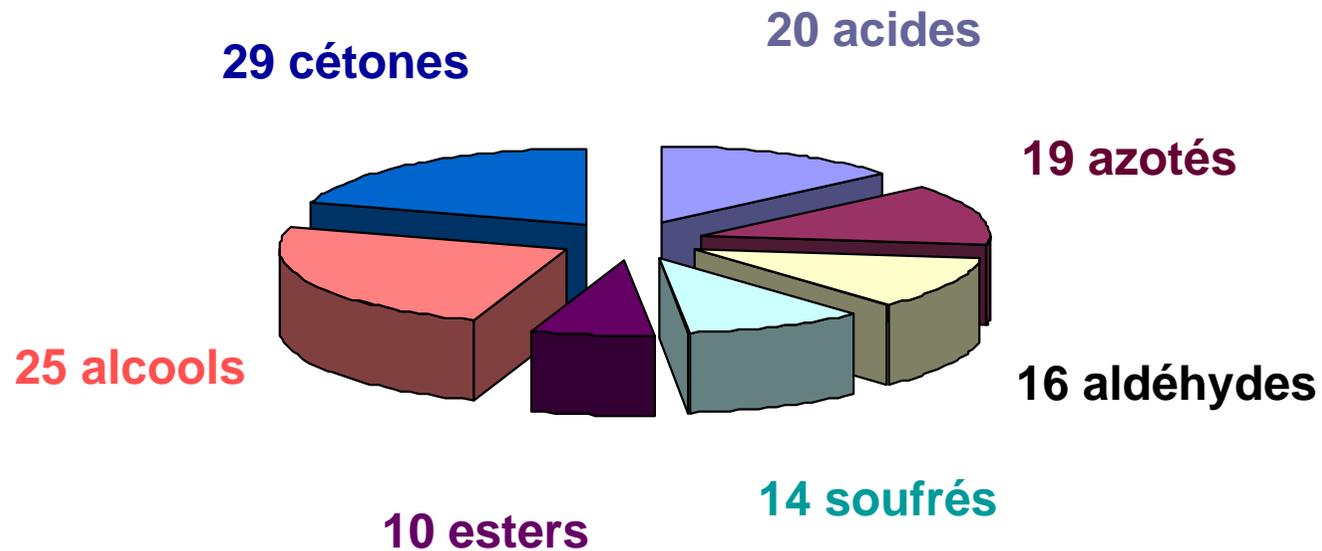
Travail réalisé en collaboration avec la société DEGUSSA, Grasse

# Identification des composés aromatisants d'un fruit de mer : le violet (2/7)



# Indentification des composés aromatisants d'un fruit de mer : le violet (3/7)

- 173 molécules identifiées



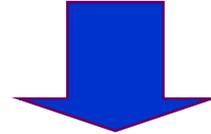
15 spectres associés aux zones olfactives  
13 composés aromatisants identifiés

# Indentification des composés aromatisants d'un fruit de mer : le violet (4/7)

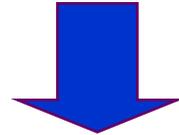
Zone odorante	Description olfactive	Composés identifiés	OSME (%)	CHARM (%)
<b>1</b>	<b>soufré, pourri</b>	<b>méthanethiol</b>	<b>3,1</b>	<b>0,1</b>
2	poisson, crustacé	triméthylamine	11,8	24,9
3	marin, violet	Inconnu	9,2	22,5
4	beurre	diacétyle	0,3	-
5	soufré, gaz	NI	3,8	1,3
<b>6</b>	<b>soufré, caoutchouc</b>	<b>sulfure de diméthyle</b>	<b>6,6</b>	<b>2,1</b>
7	vert, métallique	pent-2(E)-ènol	2	1,6
8	fromage	acide butyrique	2,5	0,5
9	soufré, viande fumée	NI	5,1	7,2
10	toasté	NI	0,8	-
11	vert, herbe	hex-3(Z)-ènol	1,9	-
12	viandé, noisette	NI	7,3	7,9
13	métallique, pomme de terre	NI	2,8	1,7
14	toasté	NI	0,9	-
<b>15</b>	<b>grillé, riz</b>	<b>2-méthylthiazolidine</b>	<b>3,4</b>	<b>0,2</b>
16	champignon	NI	3,3	1
17	métallique	octa-1,5(Z)-dièn-3-ol	5,2	14,9
18	menthe	eucalyptol	0,8	-
19	caoutchouc, soufré	NI	1,7	-
20	grillé, phénolique	<i>p</i> -crésol	3,8	6,1
21	grillé	NI	1,5	-
22	porc grillé	NI	7,1	1,7
23	frais, marin	Inconnu	2,1	1,2
24	vert, gras, melon	NI	0,6	-
25	vert, fruité, melon d'eau	nona-2,6(E,Z)-diènol	0,4	-
26	frais	NI	0,9	-
27	herbacé, menthe	NI	1,4	-
28	vert, poisson, frais	NI	4,1	1,9
<b>29</b>	<b>viandé</b>	<b>5-(2-hydroxyéthyl)-4-méthyl-thiazole</b>	<b>5,6</b>	<b>3</b>

# Identification des composés aromatisants d'un fruit de mer : le violet (5/7)

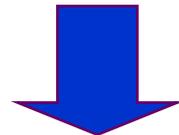
15 zones olfactives non élucidées



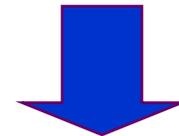
Composés à l'état de trace non détectés



Création d'une banque de données des composés les plus puissants connus  
700 molécules répertoriées avec leur seuil de perception



Injection d'échantillons standards de référence

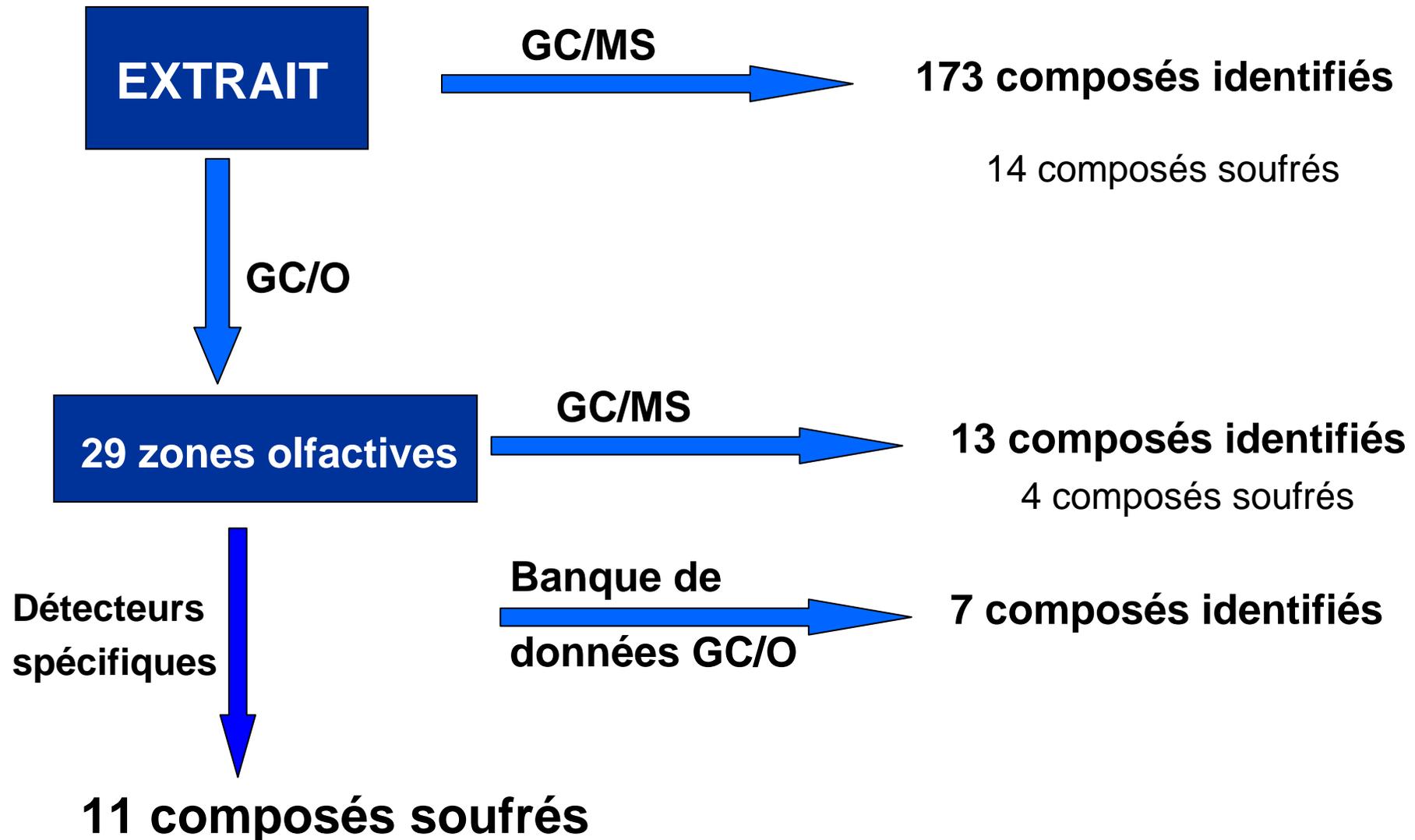


Identification de 7 composés aromatisants

# Indentification des composés aromatisants d'un fruit de mer : le violet (6/7)

Zone odorante	Description olfactive	Composés identifiés	OSME (%)	CHARM (%)
1	<b>soufré, pourri</b>	<b>méthanethiol</b>	<b>3,1</b>	<b>0,1</b>
2	poisson, crustacé	triméthylamine	11,8	24,9
3	marin, violet	inconnu	9,2	22,5
4	beurre	butane-2,3-dione	0,3	-
5	soufré, gaz	NI	3,8	1,3
6	<b>soufré, caoutchouc</b>	<b>sulfure de diméthyle</b>	<b>6,6</b>	<b>2,1</b>
7	vert, métallique	pent-2(E)-ènol	2	1,6
8	fromage	acide butyrique	2,5	0,5
9	<b>soufré, viande fumée</b>	<b>3-méthylbut-2-ènethiol</b>	<b>5,1</b>	<b>7,2</b>
10	<b>toasté</b>	<b>NI soufré</b>	<b>0,8</b>	<b>-</b>
11	vert, herbe	hex-3(Z)-ènol	1,9	-
12	<b>viandé, noisette</b>	<b>2-méthyl-3-furanethiol</b>	<b>7,3</b>	<b>7,9</b>
13	métallique, pomme de terre	hept-4(Z)-ènal	2,8	1,7
14	<b>toasté</b>	<b>furfurylthiol</b>	<b>0,9</b>	<b>-</b>
15	<b>grillé, riz</b>	<b>2-méthylthiazolidine</b>	<b>3,4</b>	<b>0,2</b>
16	champignon	oct-1-èn-3-one	3,3	1
17	métallique	octa-1,5(Z)-dièn-3-ol	5,2	14,9
18	menthe	eucalyptol	0,8	-
19	<b>caoutchouc, soufré</b>	<b>NI soufré</b>	<b>1,7</b>	<b>-</b>
20	grillé, phénolique	p-crésol	3,8	6,1
21	<b>grillé</b>	<b>2-acétyl-2-thiazoline</b>	<b>1,5</b>	<b>-</b>
22	porc grillé	NI	7,1	1,7
23	<b>frais, marin</b>	<b>NI soufré arsénié</b>	<b>2,1</b>	<b>1,2</b>
24	vert, gras, melon	nona-2,6(E,Z)-diènal	0,6	-
25	vert, fruité, melon d'eau	nona-2,6(E,Z)-diènol	0,4	-
26	frais	NI	0,9	-
27	herbacé, menthe	NI	1,4	-
28	vert, poisson, frais	NI	4,1	1,9
29	<b>viandé</b>	<b>5-(2-hydroxyéthyl)-4-méthyl-</b>	<b>5,6</b>	<b>3</b>

# Indentification des composés aromatisants d'un fruit de mer : le violet (6/6)



# Importance des composés soufrés dans plusieurs variétés de choux (1/5)

## Les Crucifères

➤ **Botanique :** *Famille :* Brassicacées (ou Crucifères)

*Genre :* Brassica

*Espèce :* *Brassica oleracea*



*B. oleracea*  
var. *Capitata*



*B. oleracea*  
var. *Gemmifera*



*B. oleracea*  
var. *Italica*

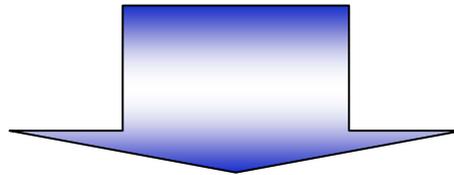


*B. oleracea*  
var. *Botrytis*

# Importance des composés soufrés dans plusieurs variétés de choux (2/5)

## Crucifères et arômes

Rejet de certains consommateurs

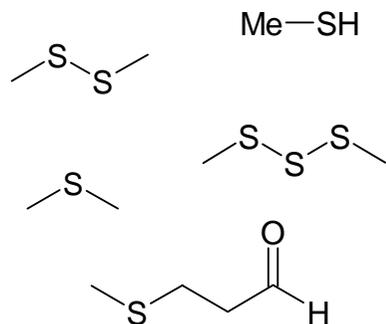


- Amertume
- Note soufrée trop prononcée

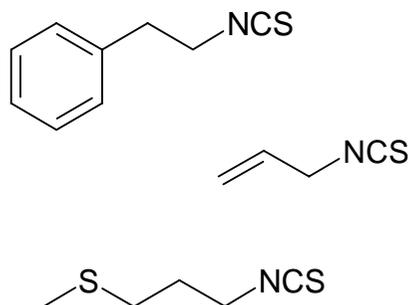
# Importance des composés soufrés dans plusieurs variétés de choux (2/5)

## Crucifères et arôme

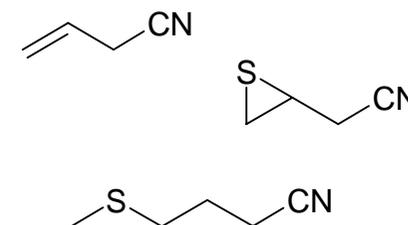
### Sulfures



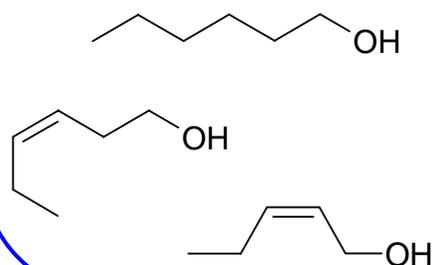
### Isothiocyanates



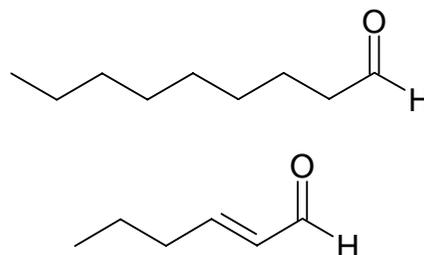
### Nitriles



### Alcools



### Aldéhydes



### Autres

**Cétones,**  
**Terpènes,**  
**Aromatiques,...**

# Importance des composés soufrés dans plusieurs variétés de choux (3/5)

## Les nouvelles variétés



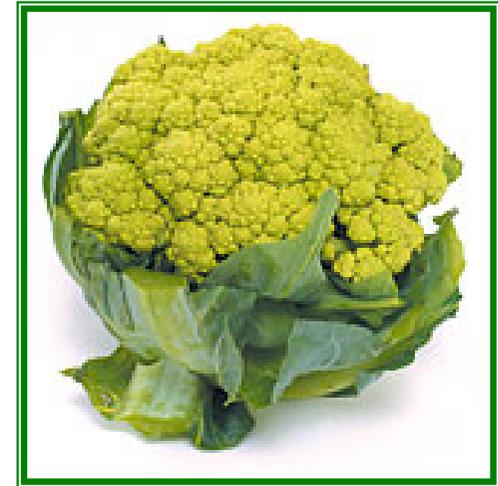
**Chou-fleur Romanesco**

(Navona, Lazio, Célio,  
Campidoglio, Natalino)



**Chou-fleur Violet**

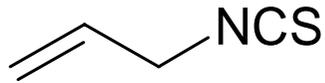
Graffiti



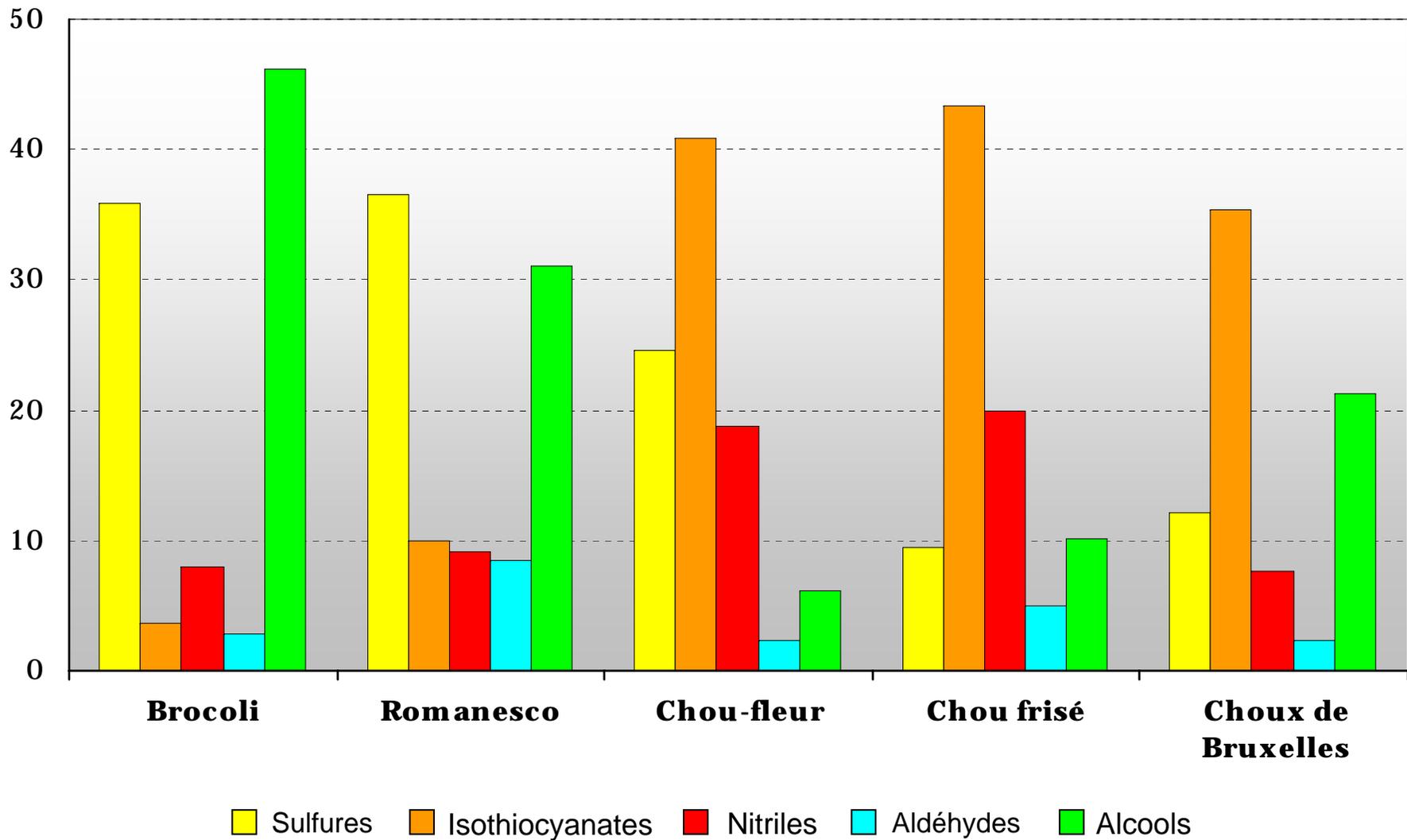
**Chou-fleur Vert**

Api

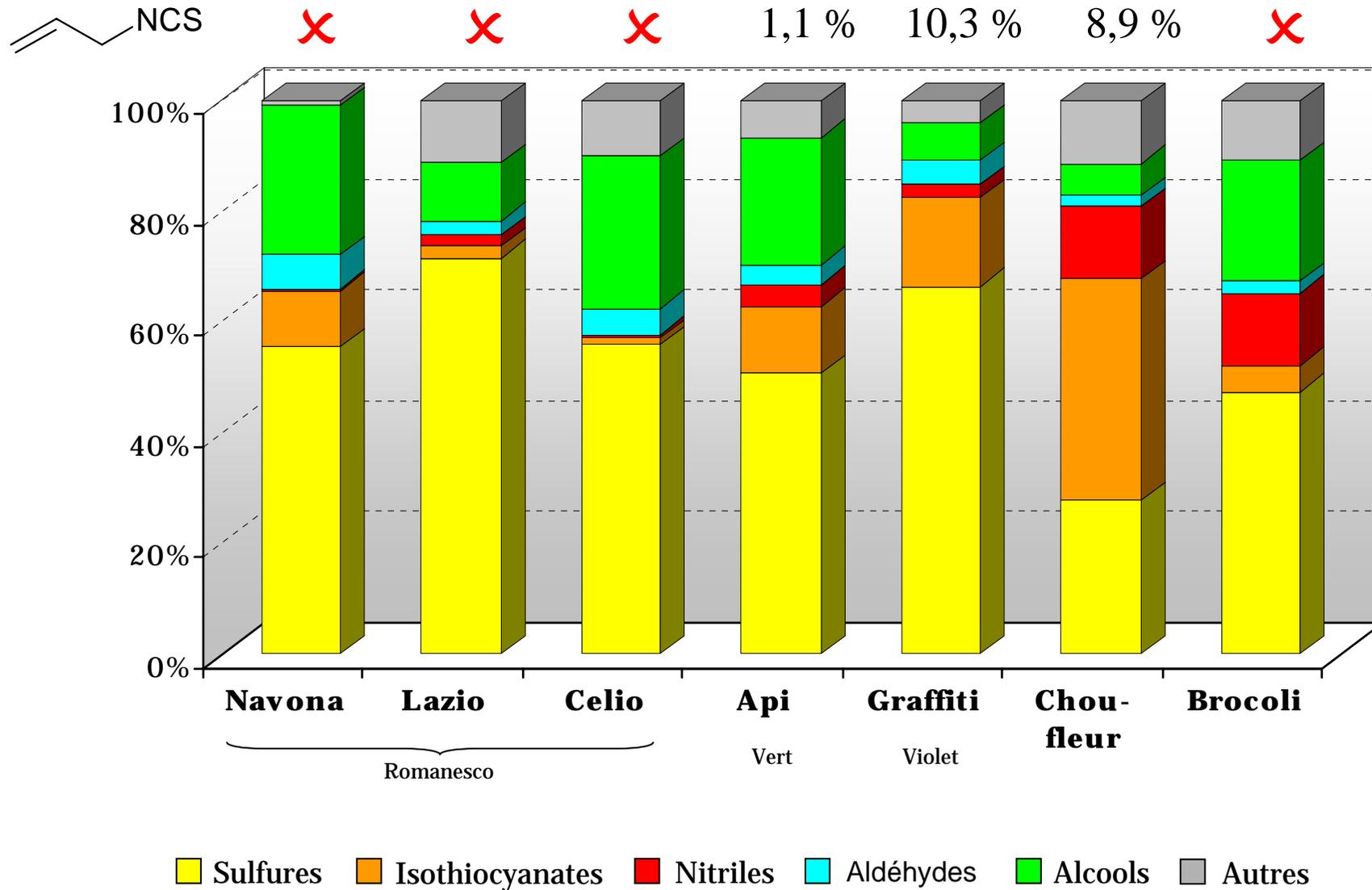
# Importance des composés soufrés dans plusieurs variétés de choux (4/5)



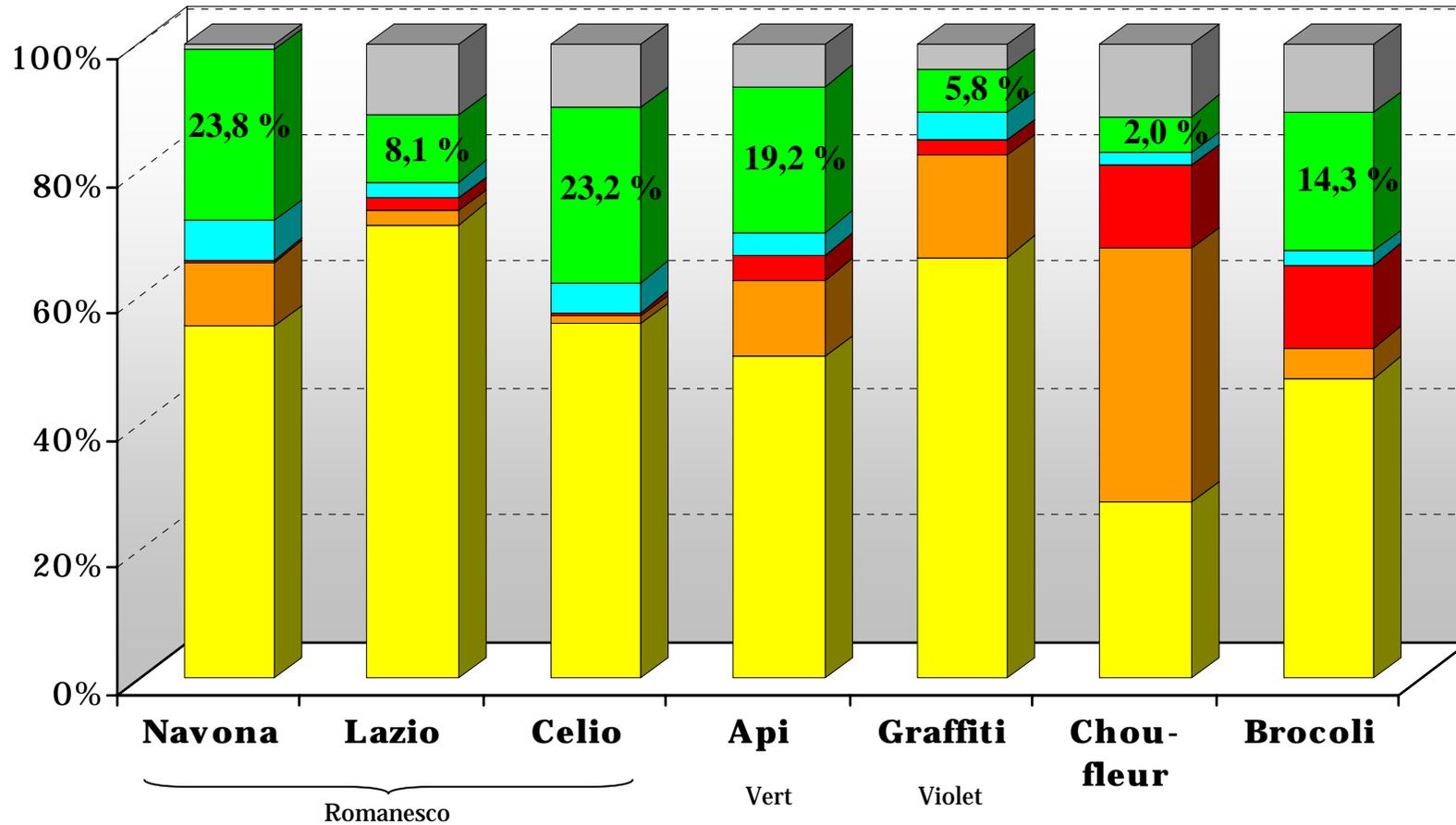
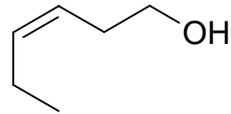
NCS Note caractéristique amère piquante



# Importance des composés soufrés dans plusieurs variétés de choux (4/5)

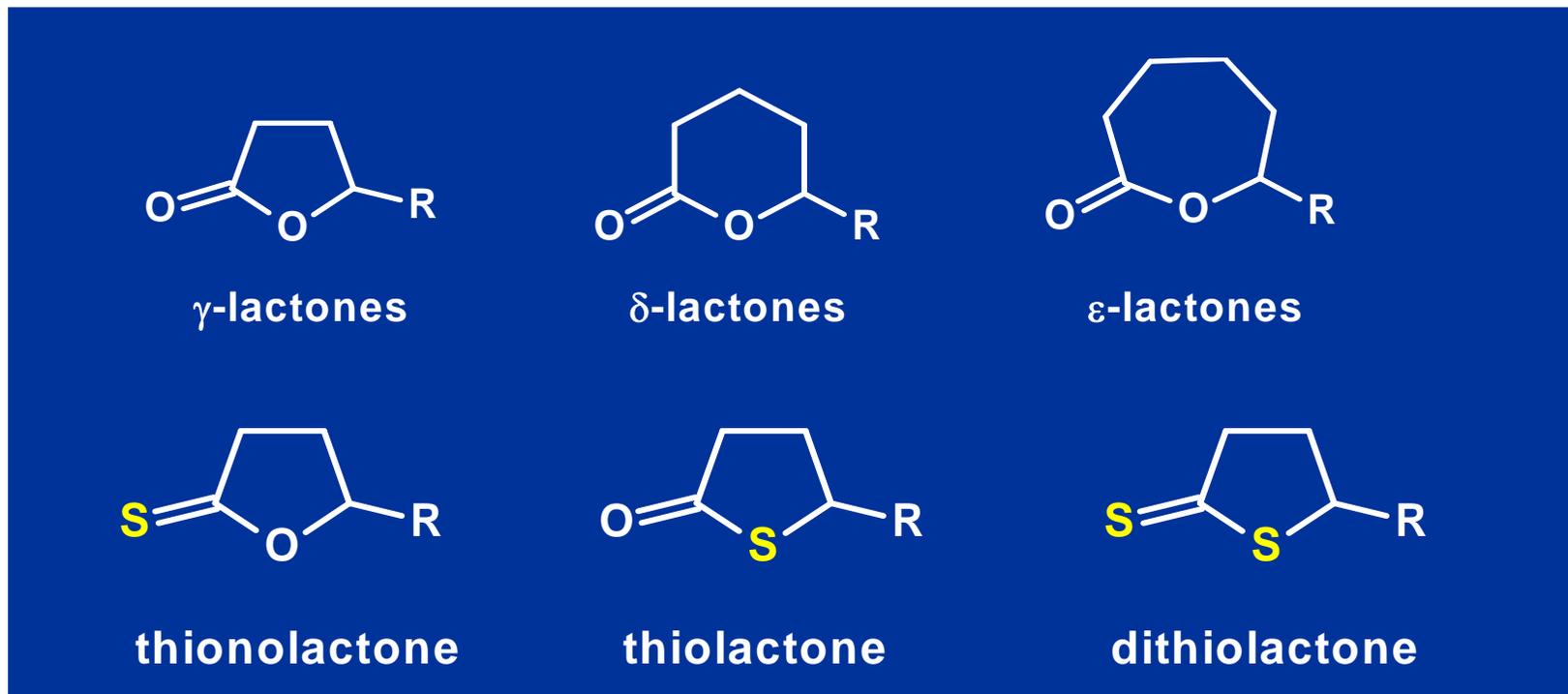


# Importance des composés soufrés dans plusieurs variétés de choux (5/5)

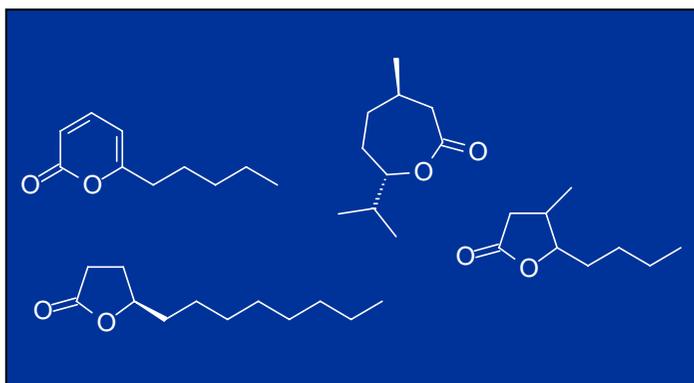


Sulfures
  Isothiocyanates
  Nitriles
  Aldéhydes
  Alcools
  Autres

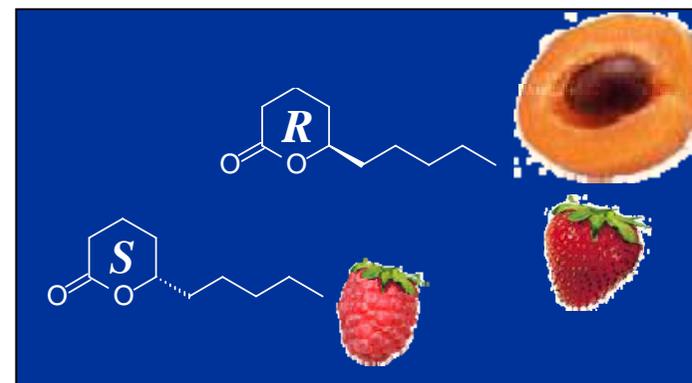
# Impact de la sulfuration sur l'arôme des lactones (1/6)



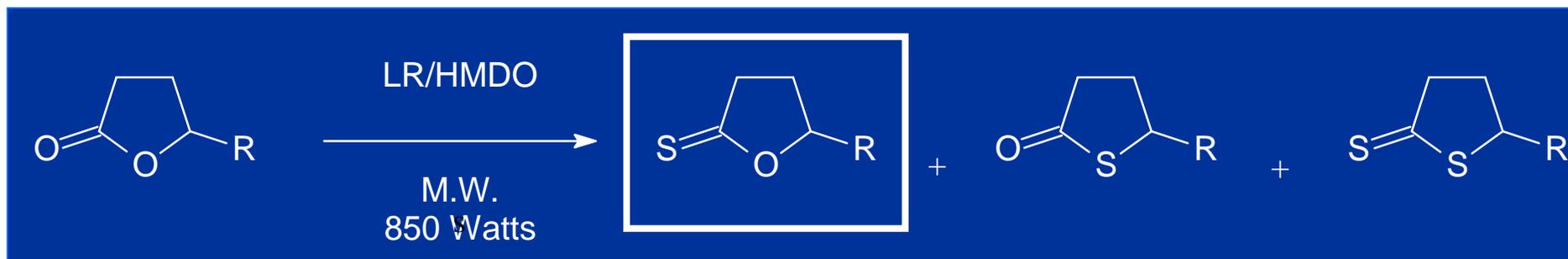
➤ Lactones : composés aromatisants d'intérêt



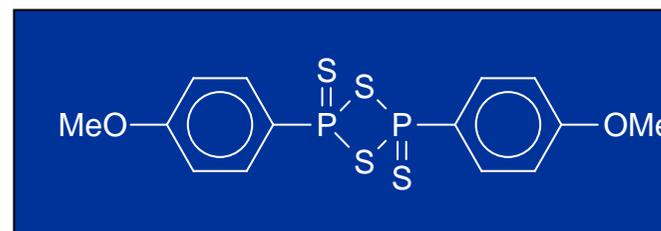
➤ Lactones : Importance de la chiralité



## Impact de la sulfuration sur l'arôme des lactones (2/6)



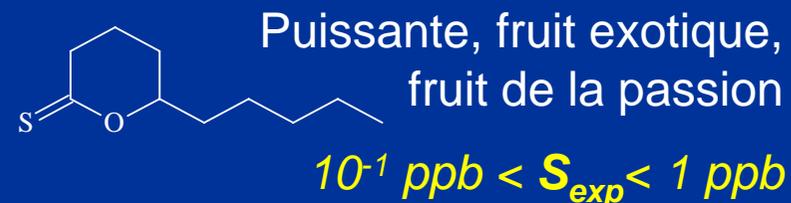
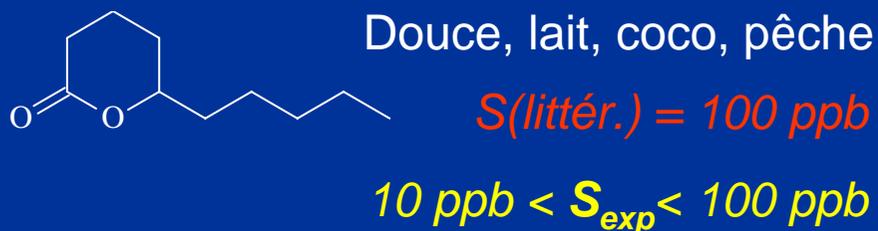
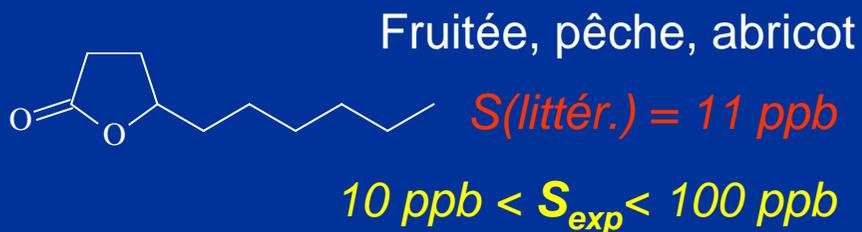
- LR : réaction de Lawesson (0,75 eq.)
- HMDO : hexaméthylidisiloxane (0,75 eq.)
  - ↳ Augmente la sélectivité de la réaction
- Four micro-ondes domestique
- Temps d'irradiation 2-3 min.
- **Très bons rendements pour les  $\gamma$ -lactones (65-96 %)**
- **Modérés à médiocres pour les  $\delta$  et  $\varepsilon$ -lactones (15-44 %)**



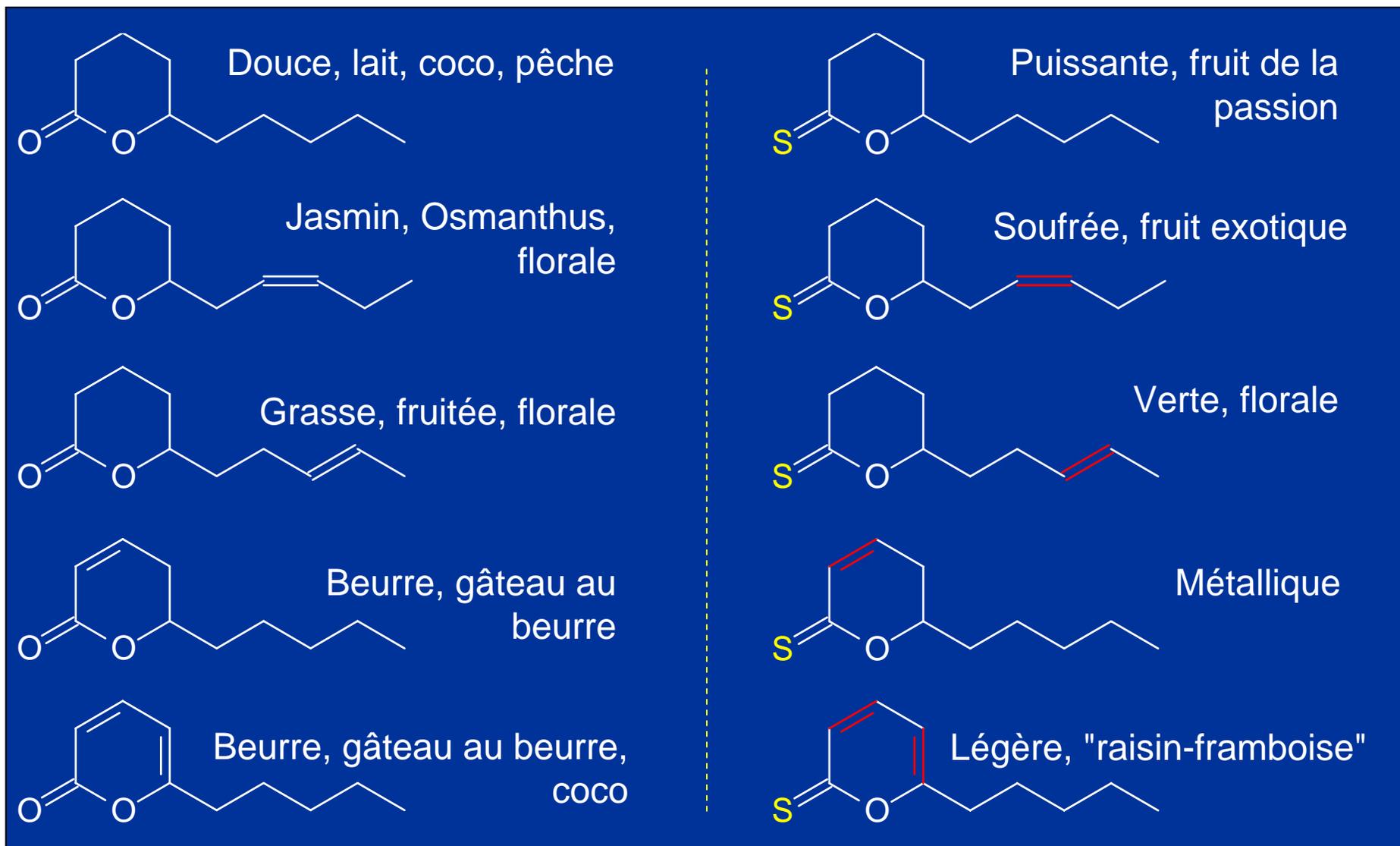
# Impact de la sulfuration sur l'arôme des lactones (3/6)

- Détermination des Seuils de Perception (S)
  - > Panel de personnes non-entraînées
  
- Evaluation olfactive
  - > Aromaticiens et Parfumeurs
  
- Evaluation gustative
  - > Aromaticiens

# Impact de la sulfuration sur l'arôme des lactones (4/6)



# Impact de la sulfuration sur l'arôme des lactones (5/6)



# Les composés soufrés en chimie des arômes : conclusion

- Nombreux composés soufrés aromatisants
- Représentent plus de 10 % des composés aromatisants identifiés
- Souvent présents à l'état de traces, mais peuvent jouer un rôle capital sur le profil sensoriel
- Chimie des arômes
  - Connaissance sur la formation dans nos aliments
  - Identification de nouveaux composés soufrés
  - Synthèse et évaluation de nouveaux composés de synthèse