

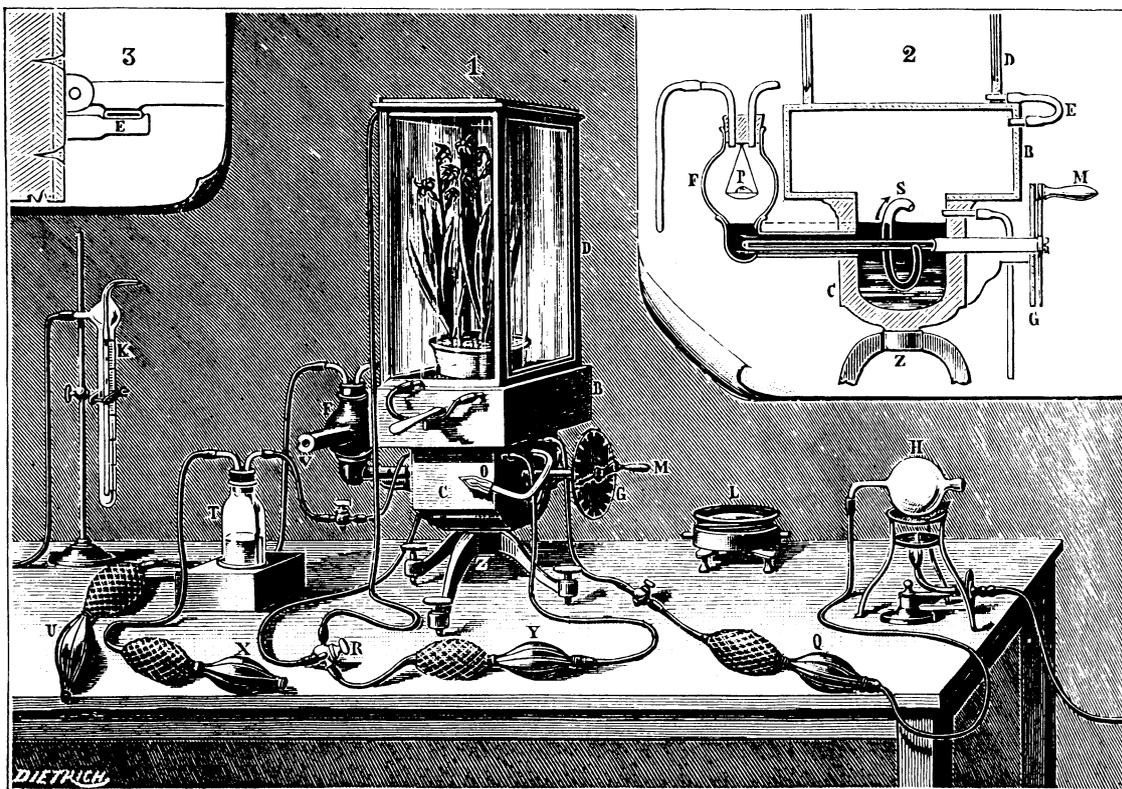
LE PARFUM DES FLEURS

APPAREIL POUR EN MESURER L'INTENSITÉ

Un de nos botanistes les plus ingénieux, M. Eugène Mesnard, poursuit déjà depuis plusieurs années de savantes recherches sur les parfums que dégagent les fleurs, recherches intéressantes non seulement pour la biologie végétale, mais encore pour l'art du parfumeur. De fait l'art qui consiste à extraire l'arôme des corps odorants et à en faire des mélanges agréables à l'odeur est d'un empirisme peu ordinaire. Ce n'est guère que par une pratique journalière

et par des comparaisons multiples que les parfumeurs sont parvenus à établir les règles qui définissent les combinaisons d'odeurs devant entrer dans les bouquets ou les différents articles de vente. D'autre part, en ce qui concerne la production du parfum par les fleurs, on chercherait en vain le moindre travail sur la question.

Une étude attentive du phénomène au point de vue biologique et industriel devait nécessairement se présenter à l'esprit d'un botaniste. Félicitons M. Mesnard de l'avoir eue et surtout de l'avoir menée à bonne fin. La chose en effet n'était pas des plus faciles. Le parfum des fleurs est une chose si sub-



Ensemble de l'appareil pour la mesure de l'intensité du parfum des fleurs. — N° 1. D, Boîte vitrée qui renferme les essences. Z, Trépied à vis calantes. C, Cuvette renfermant du mercure. — N° 2. Coupe intérieure du piédestal sur lequel repose la boîte vitrée D. — N° 3. Vue du levier à frottement dur permettant de fermer le tube E par pression.

tile, si impalpable, si difficile à comparer, qu'on se demande comment on arrive à le rendre maniable. Le point important à établir tout d'abord est son intensité, c'est-à-dire l'action plus ou moins forte qu'il exerce sur l'organe de l'olfaction; sa mesure est très délicate.

La méthode détournée que M. Mesnard a employée¹ pour arriver à mesurer cette intensité est très précise. Comme le remarque l'auteur, si l'odorat n'est pas capable, comme on peut le supposer *a priori*, d'évaluer l'intensité d'une odeur en mesure absolue, il peut être un comparateur merveilleux. Le parfumeur qui possède, dans son magasin, cinq ou six cents espèces d'odeurs, sait parfaitement les

distinguer les unes des autres, alors qu'il n'est pas en son pouvoir de définir leur intensité d'une manière certaine. De même il est possible de reconnaître, par l'odorat, l'existence d'un grand nombre de substances chimiques, mais sans qu'on puisse en rien préjuger de la quantité de ces substances qu'on trouve répandues dans l'air. Supposons donc, dit-il, que l'on fasse venir, dans un récipient donné, de l'air chargé d'un parfum connu et de l'air ayant passé sur une essence spéciale, de l'essence de térébenthine, par exemple. On peut réaliser un mélange pour lequel l'odorat arrive à ne percevoir qu'une odeur neutre, c'est-à-dire une odeur telle qu'il suffirait de faire varier un peu la proportion des essences dans un sens ou dans l'autre, pour sentir, soit le parfum, soit l'essence de térébenthine.

¹ *Revue générale de Botanique.*

Les arômes

Produits chimiques ou naturels ?

Patrick Etievant

Les arômes sont jugés avec circonspection, sinon avec méfiance, par certains consommateurs. Cette attitude peut être attribuée en partie à une mauvaise compréhension des définitions qui figurent sur les étiquettes, généralement à la fin de la liste des additifs. Pourtant, la définition de ces arômes est plus transparente que les énigmatiques symboles en « E » utilisés pour les épaississants, les gélifiants, les émulsifiants, les anti-oxydants ainsi que pour les colorants. En effet, trois définitions existent légalement en France pour définir les arômes : « naturels », « identiques au naturel » et « artificiels ». Les premiers rassurent le consommateur et laissent envisager, *a priori*, une bonne qualité organoleptique. Les seconds inquiètent quant à leur origine, car le vocable d'« identique » indique clairement qu'il s'agit de produits non naturels sans préciser comment ils sont produits. Enfin, le troisième, de plus en plus rare, provoque quelquefois le rejet du produit, suspecté de moindre qualité sinon d'être plus ou moins dangereux.

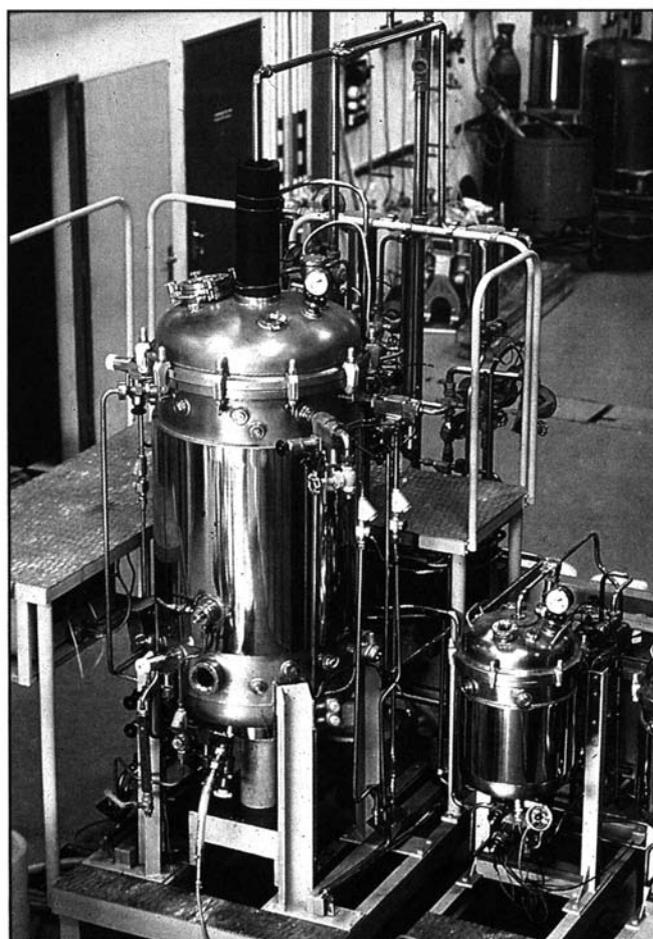
Une question également intrigue le consommateur : pourquoi est-il nécessaire d'ajouter des arômes à des produits contenant des fruits, des épices ou des légumes justement adjoints au produit dans le but de lui communiquer leur arôme ? A cette question, il existe plusieurs réponses.

Tout d'abord, l'adjonction d'arômes comme additifs permet à l'industriel de s'affranchir dans une certaine mesure des problèmes de l'approvisionnement. Les arômes industriels sont en effet disponibles toute l'année, alors que les fruits et les légumes ne sont produits qu' à certaines périodes. L'approvisionnement saisonnier en produits frais est, de plus, sujet à des variations quantitatives, et il peut être même totalement défaillant à la suite de catastrophes naturelles comme les inondations, le gel, la grêle. De plus, la qualité des arômes concentrés varie peu dans le temps, alors que la qualité organoleptique des substances et extraits végétaux et animaux produits est fonction de nombreux paramètres comme la variété, le rendement, la durée du jour, la nature du sol. D'autre part, il est beaucoup plus facile d'utiliser des poudres (cas des arômes encapsulés) ou des liquides plus ou moins visqueux (cas des alcoolats, des huiles essentielles et des résinoïdes), qui sont facilement stockables et dont le pouvoir aromatique, bien plus important que celui de la matière première fraîche, est connu et contrôlé. Enfin, ces arômes peuvent avoir une composition adaptée à un processus technologique particulier que devra subir le produit alimentaire, c'est-à-dire qu'ils peuvent être fabriqués dans le but de résister à un mode de fabrication impliquant des contraintes particulières, comme la cuisson-extrusion, ou à une préparation avant consommation particulière, comme le chauffage dans un four à micro-ondes. Enfin, le coût des arômes est, dans certains cas, beaucoup plus faible pour les molécules de synthèse que pour les molécules naturelles. L'exemple typique sans cesse présenté est celui de la vanilline dont la production industrielle par synthèse (4 000 tonnes par an) permet de réduire le coût à 80 F par kilo, alors que la vanilline obtenue à partir de gousses de vanille coûte environ 20 000 F le kilo !

L'intérêt ou la nécessité d'utiliser des arômes concentrés étant expliqués, il nous reste à expliciter ces vocables d'« arômes » « naturels », « identiques au naturel » et « artificiels » qui figurent sur les étiquettes.

LES « ARÔMES NATURELS »

Les arômes « naturels » sont des mélanges de substances aromatiques qui sont extraites d'une matière première végétale ou animale. De plus, cette matière première doit obligatoirement correspondre, au moins pour partie, à ce que l'arôme en question est sensé évoquer, c'est-à-dire à ce qui est indiqué sur l'étiquette soit par une image soit par le texte. La figuration simultanée sur un pot de yaourt d'une fraise et de la déclaration « arôme naturel » veut donc dire que cet arôme ajouté a été extrait par un procédé dont nous parlerons plus tard, mais à partir de fraises. Cette précision est importante, car il est possible, par des procédés de séparation des extraits aromatiques naturels, d'obtenir des fractions aromatiques dont les caractéristiques olfactives originales permettraient de fabriquer des mélanges aromatiques présentant l'odeur de légumes, de fleurs ou de fruits, sans que ceux-ci n'aient été utilisés comme matière première.



Ces arômes naturels, dont l'origine est donc connue, sont des mélanges concentrés obtenus par des traitements de la matière végétale ou animale. Ces traitements, qui doivent être physiques, consistent le plus souvent en un chauffage, un broyage, une lyophilisation, une encapsulation ou une émulsification. Ils ne peuvent, par contre, être de nature chimique ou mettre en jeu une étape de cette nature, sauf en ce qui concerne l'isolement de substances acides ou basiques (acides gras ou aminés par exemple) sous forme de sels communs. Les techniques utilisées pour l'extraction de ces arômes font appel soit à la volatilité des substances aromatiques, soit à leur caractère lipophile. La distillation sous toutes ses formes (à la vapeur d'eau, sous pression réduite, à court trajet) est ainsi utilisée pour séparer les substances aromatiques des substances naturelles qui les contenaient. Les autres procédés, qui peuvent être utilisés en conjonction avec des procédés de distillation, font appel à une extraction par un solvant organique. Mis à part l'éthanol, les autres solvants organiques ayant servi à l'extraction, tels que l'hexane ou le chloroforme, doivent être ensuite obligatoirement exclus de l'extrait avant leur utilisation. Actuellement, plus de 60 % des arômes sont vendus sous forme d'arômes naturels en Europe, et ce pourcentage est sans cesse croissant afin de satisfaire la demande des consommateurs.

Vue du dessus du fermentateur alcoolique pilote de 4001. Cl. O. Sebart/INRA.



LES ARÔMES « IDENTIQUES AU NATUREL »

Les arômes « identiques au naturel » sont, contrairement aux arômes naturels, des substances pures. Celles-ci sont généralement obtenues par synthèse chimique à partir de matières fossiles, mais quelquefois par hémisynthèse à partir de produits naturels. Comme la plupart des arômes naturels, ces substances sont obtenues dans un solvant organique qui a cette fois-ci servi de solvant pour la synthèse, et qui devra être éliminé avant la commercialisation. Pour avoir le label « identique au naturel », ces substances doivent simplement posséder une structure identique à celle de substances ayant été identifiées comme naturelles. Cette définition n'inclut toutefois pas la notion de chiralité dont nous reparlerons plus tard. Les avantages de l'utilisation de telles substances sont d'abord liés à leur grande pureté qui leur permet de présenter des caractéristiques organoleptiques en général bien définies et uniques. Ensuite, comme ces substances sont obtenues à l'état pur, elles possèdent un pouvoir aromatisant remarquable et ne sont donc utilisées qu'en très faibles quantités. Il est d'ailleurs rare que ces substances de synthèse soient utilisées seules. Elles sont plutôt utilisées pour améliorer certaines caractéristiques olfactives d'un extrait naturel, qui seraient par exemple altérées par l'extraction. L'arôme ainsi obtenu est désigné par les professionnels de « renforcé » et contient majoritairement

des substances naturelles (96 à 98 %), compte tenu du fort pouvoir aromatisant des substances ajoutées.

Comme nous l'avons évoqué ci-dessus, la définition d'« identique au naturel » ne tient pas compte de la notion de chiralité, c'est-à-dire du fait que certaines substances d'arôme peuvent, de par leur structure, exister sous la forme d'isomères optiques dont l'un d'entre eux est généralement prépondérant dans la nature. Cette imprécision vient de plusieurs faits. Tout d'abord, les propriétés physiques de deux isomères optiques sont absolument identiques (masse moléculaire, point d'ébullition, constante diélectrique...), hormis le sens dans lequel ils sont capables de polariser la lumière. De même, leurs propriétés chimiques sont identiques (solubilité dans les solvants, pK, réactivité chimique), à l'exception de leur réactivité vis-à-vis d'agents chimiques eux-mêmes chiraux. La seconde raison, dérivant de la première, est que l'on ne sait reconnaître la chiralité des substances d'arôme que depuis fort peu de temps compte tenu des techniques particulières devant être mises en jeu pour les séparer. Enfin, le coût d'une molécule énantiomériquement pure est très élevé par rapport au coût du racémique, c'est-à-dire du mélange équimoléculaire des deux énantiomères.

Cette petite différence entre le produit naturel et le produit de synthèse est négligeable pratiquement. En effet, bien que les seuils de perception de deux énantiomères

Un framboisier et son fruit. Cl. J. Niore/INRA.

soient un peu différents, il suffit de corriger cette différence par un dosage légèrement modifié. Dans certains cas seulement, les profils aromatiques différents des deux énantiomères peuvent rendre plus délicate la réaromatisation. L'exemple typique est celui de la carvone, qui, sous forme lévogyre, possède une odeur de menthe et, sous sa configuration dextrogyre, une odeur de cumin.

LES ARÔMES ARTIFICIELS

Les arômes artificiels, enfin, sont des substances obtenues par synthèse qui n'ont jamais été trouvées dans la nature. Ces substances ne peuvent être utilisées que si elles figurent sur la liste des substances aromatiques autorisées.

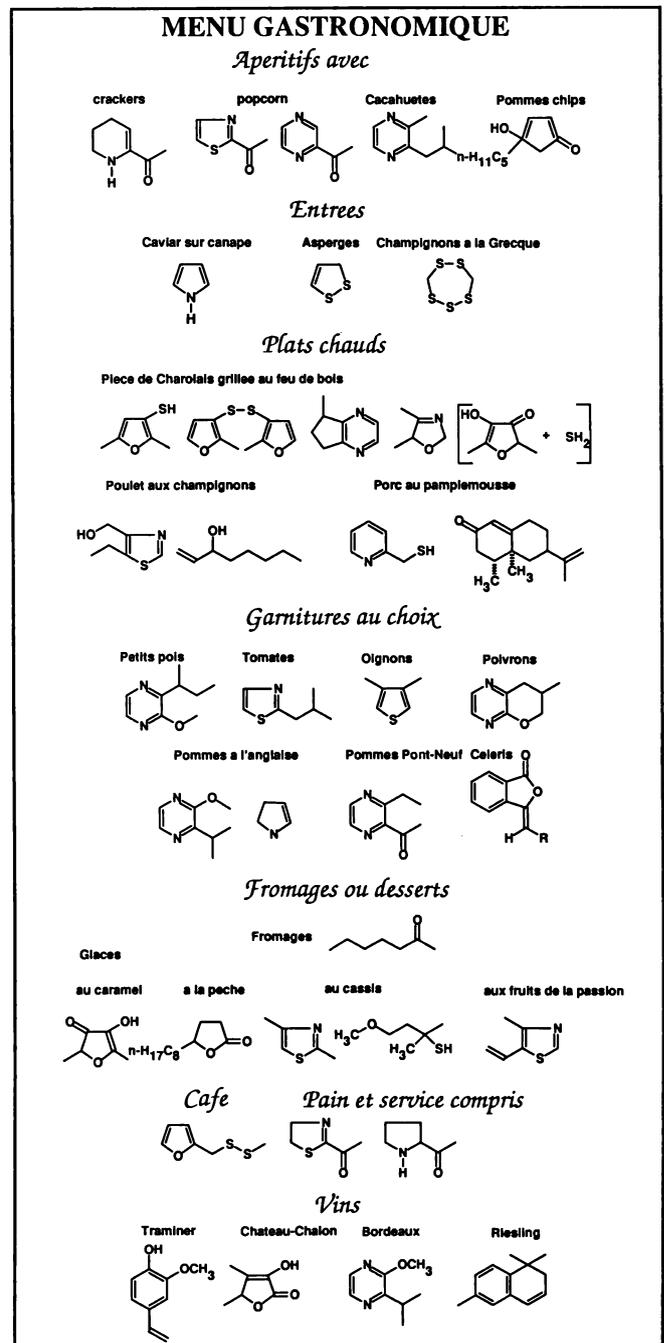
Ces substances sont peu nombreuses et possèdent des propriétés olfactives plus intenses que les molécules naturelles qu'elles remplacent. Leurs structures sont d'ailleurs très proches des molécules naturelles qui ont servi de point de départ pour leur élaboration. C'est le cas de l'éthyle vanilline et du méthyle eugénol qui dérivent du produit naturel par une simple alkylation et qui possèdent des seuils de perception améliorés.

Face à cette situation relativement claire, une véritable révolution technologique est venue bouleverser le monde de l'aromatisation. Cette révolution, née de la demande sans cesse croissante d'arômes naturels par le consommateur, consiste à faire produire des substances aromatiques par des systèmes enzymatiques proches ou identiques à ceux normalement mis en jeu dans la matière première végétale, mais dans des conditions optimisées. Cette production par la biotechnologie est maintenant du domaine de la réalité et suscite une activité scientifique importante.

La voie la plus proche des systèmes traditionnels consiste à produire des arômes par voie de fermentation, comme cela est pratiqué depuis l'antiquité, mais en optimisant les souches utilisées et les conditions de culture afin d'augmenter la productivité. Des applications de cette approche sont maintenant du domaine de la réalité. Il s'agit de la bioproduction d'arômes de fromages concentrés ou d'arôme de beurre, qui sont obtenus en combinant l'action d'une lipase et d'une culture de ferments laitiers ou de champignons, et en utilisant comme milieu de culture de la matière grasse de beurre ou un caillé hydraté. Grâce à de tels systèmes, on peut obtenir des arômes au moins dix fois plus concentrés que ceux qui sont traditionnellement produits par des micro-organismes semblables, et de plus dans un temps record de quelques dizaines d'heures.

Une autre voie consistant à cultiver des cellules de plantes aromatiques *in vitro* a été également envisagée. Les problèmes liés à la difficulté d'expression, dans des cellules en culture, de gènes contrôlant la production de métabolites secondaires comme les molécules aromatiques, ainsi que les temps de croissance importants comparés à ceux de bactéries ou de levures, sont apparus comme des obstacles trop importants pour une poursuite active.

Des voies un peu plus éloignées des systèmes biologiques classiques sont maintenant étudiées. Elles



consistent à utiliser des systèmes enzymatiques particuliers et définis, connus comme responsables de la production d'arômes dans les plantes. Ces systèmes enzymatiques sont nombreux et peuvent être utilisés *in vivo* dans des micro-organismes ou bien *in vitro* après avoir été isolés. Dans les deux cas, les réactions mises en jeu sont simples et souvent unitaires. On utilise donc un substrat riche en un précurseur particulier naturel qui est converti en une molécule, ou en une série homologue de molécules aromatiques. On parle alors de bioconversion et non plus de bioproduction, et les concentrations ainsi atteintes sont beaucoup plus importantes puisqu'elles doivent dépasser le gramme par litre pour devenir rentables.

Menu gastronomique, reproduit après modification avec l'autorisation de M. Marion, Nestec s.a.



Ces arômes, quelquefois appelés « néo-naturels », bénéficieront très probablement dans la nouvelle législation européenne du label « naturel », dès l'instant où le substrat utilisé sera naturel, et dans la mesure où aucune transformation chimique ne sera mise en œuvre parallèlement lors de leur production. Cette promesse de label explique l'intérêt suscité par de telles techniques qui, si elles offrent tous les avantages de la non-dépendance d'une matière première végétale déjà évoqués, nécessitent de coûteuses recherches et ont un coût de mise en œuvre très supérieur à celui des techniques d'extraction classiques. En effet, il est très probable que le consommateur sera prêt à payer la différence de coût qui existe entre un arôme de synthèse et un arôme de biosynthèse, de la même manière qu'il paie aujourd'hui l'écart avec l'arôme naturel. Ceci est d'autant plus vraisemblable que les très faibles ajouts effectués n'entraînent que de faibles variations de prix dans le produit fini.

L'importante différence de prix des diverses matières premières aromatiques vendues sur le marché et l'obligation de faire figurer sur l'étiquette la nature des arômes utilisés imposent de pouvoir contrôler l'origine de ces produits dans les concentrés aromatiques et dans l'aliment. Compte tenu des faibles concentrations finales des substances d'arôme dans l'aliment, ce problème est un véritable défi que les chimistes analystes tentent de relever.

L'analyse qualitative d'extraits obtenus à partir de l'aliment permet de fournir quelques renseignements sur l'origine végétale des arômes, puisque certaines molécules, présentes naturellement en quantités majeures dans

certains produits, ne sont pas présentes ou ne se trouvent qu'en quantités mineures dans d'autres produits. Pour les arômes de fruits, et en simplifiant, la présence de nootkatone indique l'utilisation de l'ananas, celle de frambinone de rajout d'extrait de framboise, et la présence de mésifuranne et de furanéol laisse suspecter l'utilisation de fraises. De plus, cette analyse permet de détecter facilement les arômes artificiels puisqu'ils n'existent pas par définition dans le monde végétal et animal. Néanmoins, cette analyse qualitative ne nous renseigne nullement sur l'origine naturelle ou synthétique des molécules analysées.

Une analyse quantitative devrait donner des renseignements utiles sur des rajouts éventuels de molécules de synthèse dans un extrait naturel. Malheureusement, il est quasiment impossible d'établir des banques de données quantitatives pour les arômes, car leur volatilité et leur fragilité vis-à-vis d'agents physiques et chimiques entraînent des modifications profondes de leurs concentrations relatives au cours des diverses étapes technologiques mises en jeu pour la fabrication des aliments. Seuls des ajouts massifs de molécules de synthèse entraînant des concentrations finales nettement supérieures aux concentrations attendues pourront être détectés.

En allant dans un sens croissant de complexité, une analyse énantiomérique peut apporter des preuves supplémentaires du rajout de molécules de synthèse, mais seulement si ces molécules possèdent des centres

Un atelier de mélanges sur fond d'aromatbèque. Doc. Sanofi.

d'asymétrie. En effet, il est assez fréquent que certaines formes énantiomériques de molécules aromatiques soient minoritaires ou inexistantes dans la nature. Comme les molécules de synthèse sont généralement vendues sous la forme d'un mélange racémique, leur introduction dans un extrait naturel se traduit par une déviation anormale de ce rapport isomérique. Néanmoins, il est possible, à un coût plus élevé, de synthétiser l'énantiomère désiré et de reproduire par mélange le rapport « naturel ». L'hémisynthèse faisant appel à une bioconversion d'un produit de synthèse achiral en un produit chiral, ou la fermentation d'un mélange racémique de synthèse dégradant sélectivement un des deux énantiomères, permet d'atteindre ce but plus simplement que par synthèse pure. Néanmoins, les produits de telles réactions biologiques ne possèdent pas le label « naturel ».

La solution ultime à la disposition des chimistes est alors d'effectuer des dosages isotopiques sur le carbone, l'hydrogène ou l'oxygène. Le dosage sur le carbone, qui peut être effectué en couplant un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre isotopique, indique si les diverses molécules de l'extrait sont d'origine fossile ou non, donc issues de la synthèse ou non. Cependant, il est toujours possible d'utiliser, lors de la synthèse, moyennant encore un surcoût, une matière première enrichie en isotopes qui sera détectée comme naturelle par une telle analyse. D'autres dosages isotopiques complémentaires, par exemple du rapport isotopique de chacun des atomes de la molécule par résonance magnétique nucléaire, permettront alors de détecter la fraude. De telles analyses ne portent que sur des molécules importantes commercialement par leur tonnage vendu, et dont la différence de prix entre le naturel et le synthétique est très importante (vanilline, anéthol). Elles ne permettent pas à ce jour de contrôler des molécules qui, en raison de leur très bas seuil de perception, sont rajoutées en très faibles quantités dans les aliments (exemple du corps cassis qui remplace les extraits de bourgeons de cassis).

Cette partie de cache-cache entre analystes et fraudeurs ne concerne pratiquement que les professionnels, dans la mesure où l'inocuité des substances utilisées est garantie et puisque ces énormes différences de prix entre molécules naturelles et synthétiques ne se répercutent que peu sur le produit fini. Néanmoins, il est normal que le contenu soit conforme à l'indication dès l'instant où une règle d'étiquetage a été établie.

L'assimilation des molécules de bioproduction et de bioconversion à des molécules naturelles semble, dans cet esprit de contrôle, souhaitable dans la mesure où ces molécules seront indissociables des molécules naturelles par quelque analyse que ce soit. Elles sont en effet absolument identiques puisque produites à partir de produits naturels par des systèmes biologiques.

En conclusion, il paraît évident que les arômes ne présentent pas de danger pour le consommateur, dès lors que les extraits utilisés, qu'ils soient issus de synthèse, d'une extraction de produits naturels ou de bioconversion, ne contiennent pas de trace de solvants organiques. Les molécules utilisées sont, comme nous l'avons vu, soit naturelles, soit identiques au naturel à de très rares

exceptions près. La tendance actuelle est à l'abandon complet de l'artificiel et au retour aux seules molécules naturelles. De plus, pour finir de rassurer le consommateur, ces molécules, quoique fortement présentes par l'impression olfactive qu'elles provoquent, ne sont finalement présentes qu'à des concentrations n'excédant souvent pas la centaine de parties par million (mg/kg), quelquefois même pas quelques parties par billion ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Les innovations technologiques récentes vont dans le sens d'un retour en force du naturel, bien que celui-ci ait toujours eu la première place du marché. Elles vont également dans le sens d'une amélioration de la qualité aromatique, car l'extraction de traces à partir de parties de plantes ne permet pas toujours, en raison de la fragilité et de la réactivité de certaines substances aromatiques, d'obtenir la qualité espérée.