



HAL
open science

Importance des lactones dans les arômes alimentaires : structure, distribution, propriétés sensorielles et biosynthèse.

Laurent Dufossé, Alain Latrassé, Henry-Eric Spinnler

► To cite this version:

Laurent Dufossé, Alain Latrassé, Henry-Eric Spinnler. Importance des lactones dans les arômes alimentaires : structure, distribution, propriétés sensorielles et biosynthèse.. Sciences des aliments = Food science : an international journal of food science and technology, 1994. hal-02637614

HAL Id: hal-02637614

<https://hal.science/hal-02637614>

Submitted on 27 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Importance des lactones dans les arômes alimentaires : structure, distribution, propriétés sensorielles et biosynthèse

Laurent DUFOSSÉ ¹, Alain LATRASSE ², Henry-Eric SPINLER ²

SUMMARY Importance of lactones in food flavours : structure, distribution, sensory properties and biosynthesis

Lactones are widely distributed in foods and beverages. Their presence in the aromas of more than 120 foodstuffs (fruit, meat, dairy products, beverages), and their relative importance as flavour impact compounds are reviewed. Their sensory properties, i.e. odour quality, intensity, tenacity and odour threshold, are presented in relation to their structure (4- and 5-olide, molecular weight, length of the side chain, unsaturation) and chirality. The lactone enantiomers are separated either after derivatization (formation of ester diastereoisomers, e.g. Mosher esters) or by direct chiral GC analysis on capillary substituted cyclodextrin columns. Recent data on the relative abundance of R and S enantiomers of lactones present in fruit and dairy products are given. Current knowledge on the biosynthesis and chirality of natural lactones and their link with the lipid metabolism are discussed. Oxo- and the corresponding reduced compounds, i.e. hydroxy fatty acids are likely precursors of lactones. The latter would be subsequently generated from the former through a shortening or, on the contrary, a lengthening of the carbon chain.

Key-words : *lactone (s), sensory properties, chirality, lipid metabolism.*

RÉSUMÉ

Les lactones sont des composés d'arômes largement distribués dans les aliments et les boissons. Leur présence dans la composition des arômes de plus de 120 produits alimentaires (fruits, viandes, produits laitiers, boissons), ainsi que l'importance de leur contribution à la note odorante principale de quelques arômes de fruits notamment (pêche, abricot, noix de coco) sont présentées. Les qualités olfactives de ces lactones, qualité odorante, intensité, ténacité, seuil de perception, sont examinées en relation avec la structure (4- ou 5-olide, masse moléculaire, longueur de la chaîne latérale, insaturation) et la chiralité de ces composés. Les formes énantiomères peuvent être séparées directement par chromatographie en phase gazeuse (analyse chirale sur colonne capillaire de cyclodextrine substituée), ou après

-
1. SANOFI BIO-INDUSTRIES, 66 avenue Marceau, 75008 Paris.
 2. Institut National de la Recherche Agronomique, Laboratoire de Recherches sur les Arômes, 17 rue Sully, 21034 Dijon Cedex, France.

dérivatisation (esters de Mosher), par chromatographie liquide à haute pression, sur colonne chirale. Des données récentes sur l'abondance relative des énantiomères R et S des lactones présentes dans quelques arômes de fruits et de produits laitiers, sont mentionnées. Les connaissances actuelles concernant la formation biologique des lactones et leur lien avec le métabolisme des acides gras sont exposés. Un ensemble d'études permet d'avancer que les oxo-acides et leurs produits de réduction, les hydroxy-acides sont les précurseurs des lactones. Ces dernières en dérivent par une réduction de la longueur de la chaîne carbonée ou, au contraire, par son élongation.

Mots clés : lactone, propriété sensorielle, chiralité, métabolisme.

1 - INTRODUCTION

Les lactones sont des esters particuliers comportant un cycle fondamental, bi-oxygéné, résultant de la cyclisation, ou lactonisation, d'acides hydroxylés. Les γ - et δ -lactones, appelées aussi 4- et 5-olides, représentent les deux structures les plus fréquemment identifiées dans la composition des arômes. Elles résultent, respectivement, de la cyclisation des acides hydroxylés en position 4 ou 5 (fig. 1).

On considère généralement que les lactones volatiles sont des composés dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 4 (butyrolactone) et 12 (dodécalactone). La diversité des lactones appartenant à cette classe est

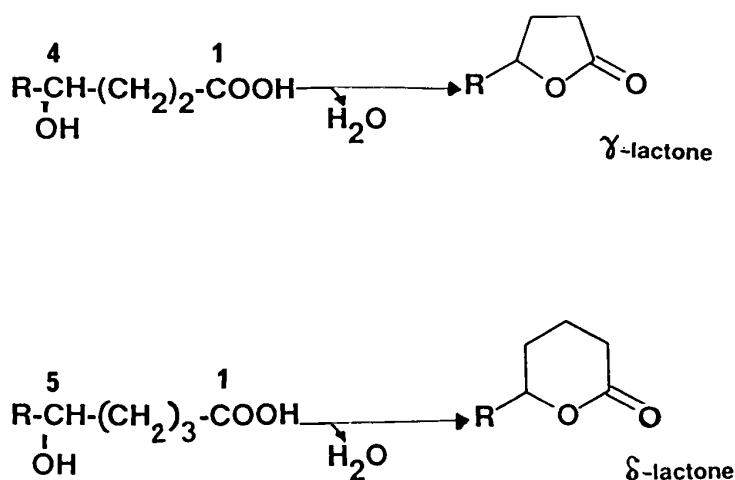


Figure 1

Formation des lactones à partir des acides hydroxylés

Lactone formation from hydroxy-acids

liée aux substituants présents sur les cycles et sur les chaînes latérales, au nombre de doubles liaisons et à la configuration spatiale des molécules (formes énantiomériques R et S). A cette diversité structurale correspond un ensemble de propriétés sensorielles varié. Certaines lactones apportent la note principale d'un arôme donné (composé d'impact) ; celle-ci est souvent plaisante et tenace. Ainsi, la γ -octalactone détermine la note principale "noix de coco" de l'arôme correspondant.

D'une façon générale, les lactones, dont la consommation mondiale est importante (*tabl. 1*), sont présentes dans de nombreuses bases et compositions préparées par l'industrie de l'aromatization (STOFBERG et GRUNDSCHOBBER, 1987). Les lactones contribuent à l'arôme de produits alimentaires naturels ou transformés, très divers (fruits, produits laitiers...).

L'impact des traitements technologiques ayant été très bien développé dans l'article de MAGA (1976), nous mettrons l'accent sur les travaux concernant la chiralité des lactones naturelles, ainsi que sur la formation biologique de ces molécules, en relation avec le métabolisme des lipides.

Tableau 1
Consommation mondiale annuelle de lactones (kg/an)
(STOFBERG et GRUNDSCHOBBER, 1987)

Table 1
World consumption of lactones (kg/year)
(STOFBERG and GRUNDSCHOBBER, 1987)

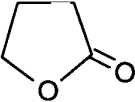
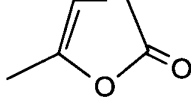
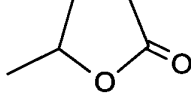
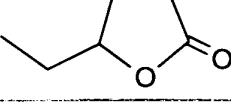
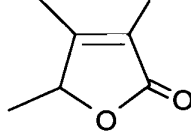
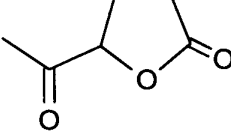
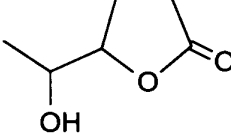
	Molécule	Sous forme native dans l'aliment	Sous forme d'additif
γ -lactones	γ -C4	44 710	149
	γ -C5	34 954	81
	γ -C6	829	104
	γ -C8	4 438	770
	γ -C9	8 537	3 112
	γ -C10	3 527	647
	γ -C11	57	3 089
	γ -C12	609	385
δ -lactones	δ -C6	964	42
	δ -C8	1 740	49
	δ -C9	17	23
	δ -C10	5 619	4 801
	δ -C11	138	616
	δ -C12	10 200	5 753
	δ -C14	8 970	1
Total		125.309	19.622

2 - ALIMENTS CONTENANT DES LACTONES

Plus d'une centaine de structures lactoniques ont été décrites dans les produits alimentaires (*tabl. 2*). Le tableau 3 présente un ensemble d'aliments, regroupés en familles, où la présence de lactones a été signalée (MAARSE et VISSCHER, 1989). Il donne le nombre de lactones pour chaque aliment. Ces auteurs ont rassemblé les données de la littérature concernant 374 aliments. Un tiers d'entre eux (123) contient une ou plusieurs lactones. Les fruits, les produits laitiers et les boissons alcoolisées sont particulièrement bien représentés.

Tableau 2
Description des propriétés sensorielles des lactones
(ordonnées par poids moléculaires croissants)

Table 2
Sensory properties of lactones according to their molecular weights

C ₄ H ₆ O ₂ (γ -butyro lactone)		Faible odeur de type beurre (MAGA, 1976), âcre, fétide, caoutchouteux (ETIEVANT, 1991)
C ₅ H ₆ O ₂ (α -angelica lactone)		Doux, odeur herbacée, proche de celle du tabac (MAGA, 1976)
C ₅ H ₈ O ₂ (γ -penta lactone)		Arôme doux, herbacé (ALDRICH), odeur douce, légère, grasse, noix de coco, bois/résineux (DRAVNIKS, 1985)
C ₆ H ₁₀ O ₂ (γ -hexa lactone)		Odeur chaude, puissante, douce, herbacée, arôme caramel, coumarine (MAGA, 1976)
C ₆ H ₈ O ₃ (2,4-di-hydroxy 3-méthyl-pent-2-enoic acid lactone = sotolon)		Odeur de vin jaune, noix, doux, sucré (ETIEVANT, 1991)
C ₆ H ₈ O ₃ (5-oxo-4-hexanolide = solérone)		Odeur de type vin, "bottle bouquet", odeur du bouchon d'un vieux Pinot noir (ETIEVANT, 1991)
C ₆ H ₁₀ O ₃ (4,5-di-hydroxy hexanoic acid lactone = di hydro solérone)		Odeur de vin, doux, nauséabond (ETIEVANT, 1991)

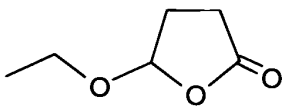
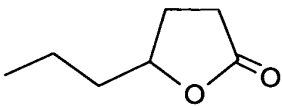
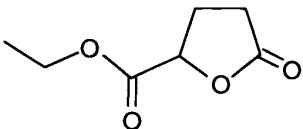
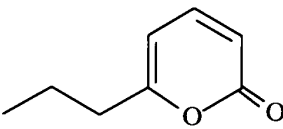
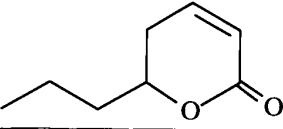
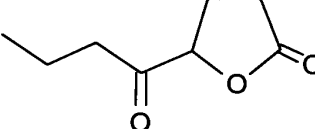
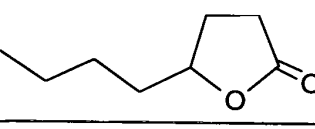
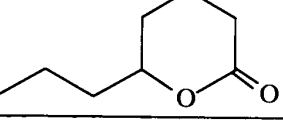
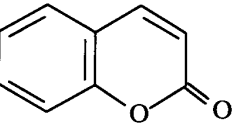
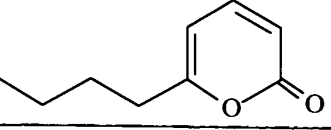
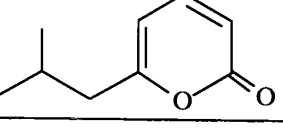
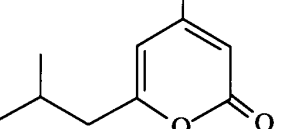
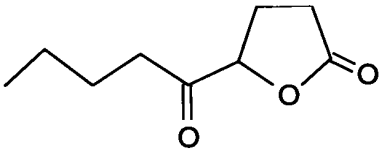
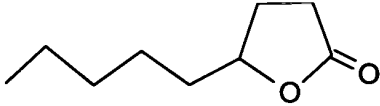
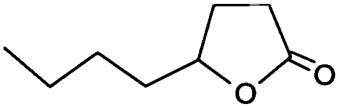
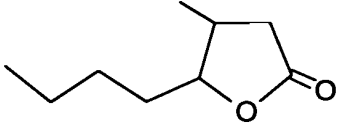
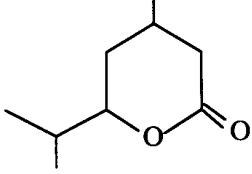
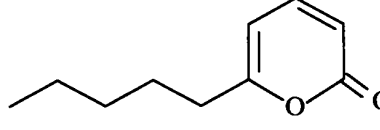
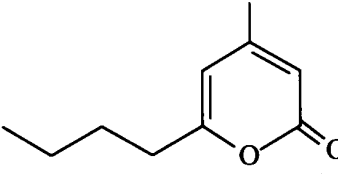
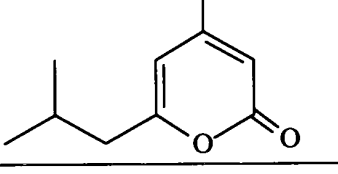
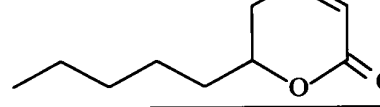
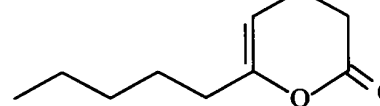
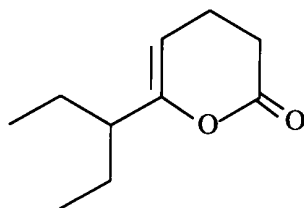
$C_6H_{10}O_3$ (4-éthoxy 4-butanolide)		Arôme doux, fruité sans odeur (ETIEVANT, 1991)
$C_7H_{12}O_2$ (γ -hepta lactone)		Odeur douce de caramel, de noisette, arôme doux, herbacé, caramel, malt (MAGA, 1976)
$C_7H_{10}O_4$ (4-carbo ethoxy 4-butanolide)		Arôme de type sherry (ETIEVANT, 1991)
$C_6H_{10}O_2$ (6-propyl α -pyrone)		Arôme doux, coumarine, crémeux, beurre, arôme coumarine, noix de coco (PITTET et KLAIBER, 1975) Odeur rance, confinée (NOBUHARA, 1969b)
$C_8H_{12}O_2$ (2-octeno δ lactone)		Arôme fruité, odeur de menthe (NOBUHARA, 1968)
$C_8H_{12}O_3$ (4-n-propyl carbonyl γ -butyro lactone)		Odeur de type cuir (IKAN, 1986)
$C_8H_{14}O_2$ (γ -octa lactone)		Forte odeur fruitée, noix de coco, arôme très doux (MAGA, 1976)
$C_8H_{14}O_2$ (δ -octa lactone)		Arôme noix de coco, foin, chèvre, animal, vin (FORSS, 1972)
$C_9H_6O_2$ (coumarine)		Odeur épicée, verte, semblable à celle du foin (BAUER, 1990)
$C_9H_{12}O_2$ (6-butyl α -pyrone)		Arôme noix de coco, coumarine, doux, crémeux (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_9H_{12}O_2$ (6-isobutyl α -pyrone)		Arôme doux, noix de coco, crémeux, coumarine, vert (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_9H_{12}O_2$ (3-méthyl-5-isopropyl α -pyrone)		Arôme doux, vert, livèche arôme de noix (PITTET et KLAIBER, 1975)

Tableau 2 (suite)

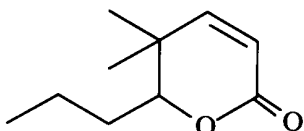
$C_9H_{14}O_3$ (4-n-butyl carbonyl γ -butyro lactone)		Odeur d'agrumes (IKAN, 1986)
$C_9H_{16}O_2$ (γ -nona lactone)		Forte odeur de noix de coco, arôme gras, (MAGA, 1976) anis, réglisse (ALDRICH, 1990) odeur fruitée, amande (DRAVNIKS, 1985)
$C_9H_{16}O_2$ (δ -nona lactone)		Arôme gras, crémeux, lait, huile, beurre (FORSS, 1972)
$C_9H_{16}O_2$ (cis-3-méthyl 4-octanolide)		Odeur de bois, de noix de coco
$C_9H_{16}O_2$ (3,6-diméthyl δ -hepta lactone)		Arôme moisi, gras, déplaisant (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_{10}H_{14}O_2$ (6-pentyl- α -pyrone)		Arôme de noix de coco (COLLINS, 1972) arôme noix de coco, pêche, vert arôme doux, pêche, lait (PITTET et KLAIBER, 1975) arôme de beurre, gâteau au beurre, cire (NOBUHARA, 1969b)
$C_{10}H_{14}O_2$ (3-méthyl-5-butyl α -pyrone)		Arôme doux, céleri, fenugrec, gras, coumarine : arôme céleri, gras, noix, épice (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_{10}H_{14}O_2$ (3-méthyl-5-isobutyl α -pyrone)		Arôme doux, floral, terpénique, fruité, vert, solvant (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_{10}H_{16}O_2$ (2-deceno δ -lactone)		Arôme du beurre, gâteau au beurre, cire (NOBUHARA, 1969b)
$C_{10}H_{16}O_2$ (4-deceno δ -lactone)		Odeur rance, confinée (NOBUHARA, 1969b)

$C_{10}H_{16}O_2$
(6-éthyl-2-octeno
 δ -lactone)



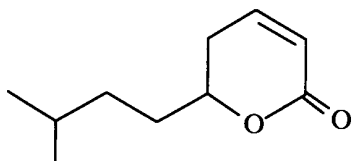
Arôme beurre cuit, cannelle
(NOBUHARA, 1968)

$C_{10}H_{16}O_2$
(4,4-diméthyl
2 octeno δ -lactone)



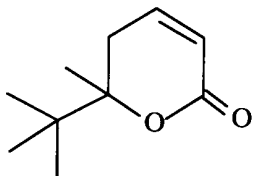
Arôme mentholé
(NOBUHARA, 1969a)

$C_{10}H_{16}O_2$
(8-méthyl-2-noneno
 δ -lactone)



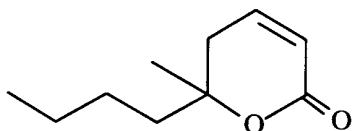
Arôme gâteau au beurre, fruité
(NOBUHARA, 1968)

$C_{10}H_{16}O_2$
(5,6, 6-triméthyl
2-hepteno δ -lactone)



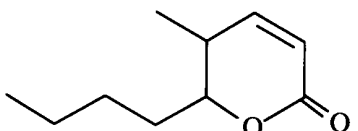
Odeur de camphre
(NOBUHARA, 1968)

$C_{10}H_{16}O_2$
(5-méthyl-2-noneno
 δ -lactone)



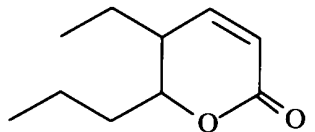
Arôme gras
(NOBUHARA, 1968)

$C_{10}H_{16}O_2$
4 méthyl-2-noneno
 δ -lactone)



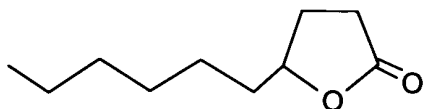
Léger arôme de gâteau au beurre
(NOBUHARA, 1969a)

$C_{10}H_{16}O_2$
(4-éthyl-2-octeno
 δ -lactone)



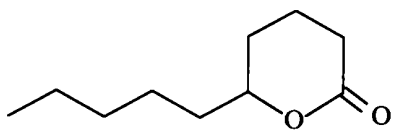
Faible arôme de gâteau au beurre
(NOBUHARA, 1969a)

$C_{10}H_{18}O_2$
(δ -déca lactone)



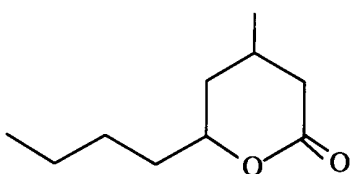
Odeur agréable, fruitée
arôme type pêche/abricot (MAGA, 1976)

$C_{10}H_{18}O_2$
(δ -déca lactone)



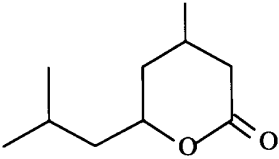
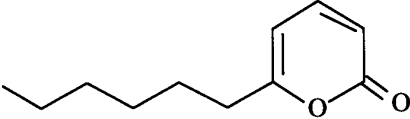
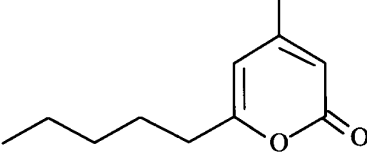
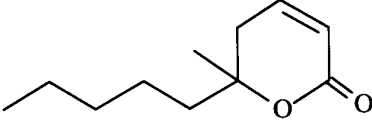
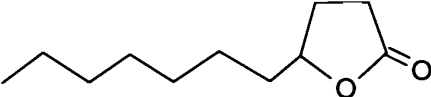
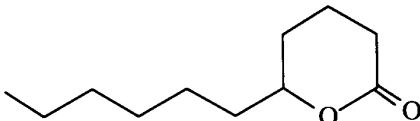
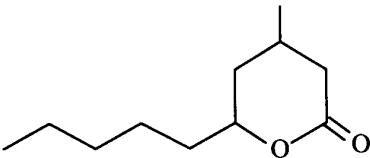
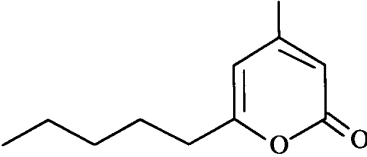
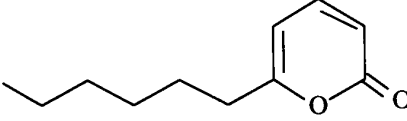
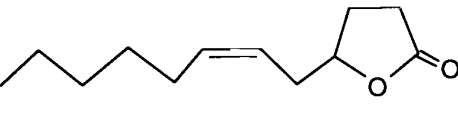
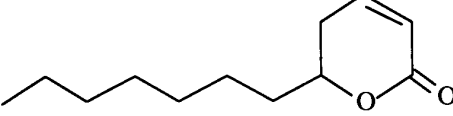
Odeur de pêche, huileux
arôme de pêche, noix de coco, beurre (MAGA, 1976)
arôme crémeux, doux, noix de coco, pêche,
lait (FORSS, 1972)

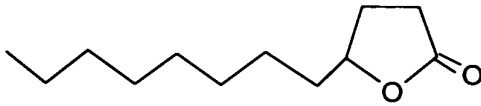
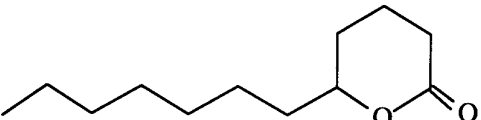
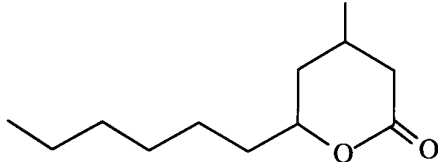
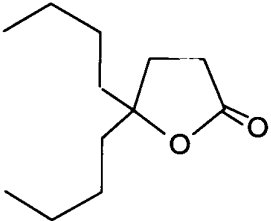
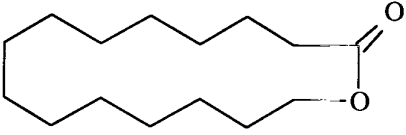
$C_{10}H_{18}O_2$
(3-méthyl δ -nona
lactone)



Arôme huileux, chèvre, chimique
(PITTET et KLAIBER, 1975)

Tableau 2 (suite)

$C_{10}H_{18}O_2$ (3,7-diméthyl δ -octa lactone)		Arôme moisi, terreux, aigre (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_{11}H_{16}O_2$ (6-hexyl α -pyrone)		Arôme doux, noix de coco, gras, vert arôme champignon (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_{11}H_{16}O_2$ (3-méthyl-5-penty l α -pyrone)		Arôme céleri, livêche, fenugrec aneth, légume vert (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_{11}H_{18}O_2$ (5-méthyl-2-deceno δ -lactone)		Arôme gras (NOBUHARA, 1969a)
$C_{11}H_{20}O_2$ (γ -undeca lactone)		Odeur forte, fruitée, pêche, arôme pêche (MAGA, 1976) âcre, moisi, terreux (ALDRICH)
$C_{11}H_{20}O_2$ (δ -undeca lactone)		Arôme crémeux, gras, pêche (MAGA, 1976) arôme crémeux, gras, pêche (FORSS, 1972)
$C_{11}H_{20}O_2$ (3-méthyl δ -déca lactone)		Arôme huileux, chèvre, boisé, cireux (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_{12}H_{18}O_2$ (3-méthyl-5-hexyl α -pyrone)		Arôme livêche, céleri, épicé, cireux, moisi roseau (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_{12}H_{18}O_2$ (6-heptyl α -pyrone)		Arôme gras, cireux, vert floral, jasmin (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_{12}H_{20}O_2$ (cis-6- dodeceno γ -lactone)		Odeur de type pêche de conserve (SARRIS et LATRASSE, 1985)
$C_{12}H_{20}O_2$ (2-dodeceno δ -lactone)		Arôme gras, odeur noix de coco (NOBUHARA, 1969a)

$C_{12}H_{22}O_2$ (γ -dodeca lactone)		Odeur grasse, pêche arôme de type pêche (MAGA, 1976) beurre, musqué (ALDRICH)
$C_{12}H_{22}O_2$ (δ -dodeca lactone)		Odeur puissante de fruit frais arôme de pêche, poire, prune (MAGA, 1976) beurre, noix de coco (ALDRICH) arôme de pêche, poire, prune (FORSS, 1972)
$C_{12}H_{22}O_2$ (3-méthyl δ -undéca lactone)		Arôme doux, gras, moisi (PITTET et KLAIBER, 1975)
$C_{12}H_{23}O_2$ (4,4 di butyl γ -butyro lactone)		Huileux, odeur noix de coco, beurre arôme noix de coco, crémeux (MAGA, 1976)
$C_{15}H_{28}O_2$ (15-pentad ecanolide)		Odeur délicate, musquée (BAUER <i>et al.</i> , 1990)

Certains aliments sont particulièrement riches en lactones. Le beurre, par exemple, renferme des séries de γ - et de δ -lactones de C6 à C18 (26 lactones différentes). Le vin blanc est également riche en lactones de faibles masses molaires, souvent substituées. Quelques fruits renferment une dizaine de lactones : papaye, fraise, pêche, abricot, nectarine, mangue, fruit de la passion... (MAARSE et VISSCHER, 1989).

Les γ -lactones sont les plus fréquentes ; 68 % des aliments, contenant une ou plusieurs lactones, renferment au moins une γ -lactone ; ce pourcentage s'abaisse à 23 % pour les δ -lactones.

La figure 2 présente la distribution des γ - et δ -lactones saturées en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. La fréquence de distribution est très importante pour les lactones ayant moins de 13 atomes de carbone. A l'exception de la γ -nonalactone, que l'on rencontre le plus fréquemment, les lactones identifiées dans les produits alimentaires ont un nombre pair d'atomes de carbone. Les δ -lactones ont une distribution quasi gaussienne, la plus fréquente étant la δ -décylactone, suivie de la δ -C8 et de la δ -C12.

Tableau 3
Lactones identifiées dans les fractions volatiles de divers aliments

Table 3
Lactones identified in the volatile fractions of various foodstuffs

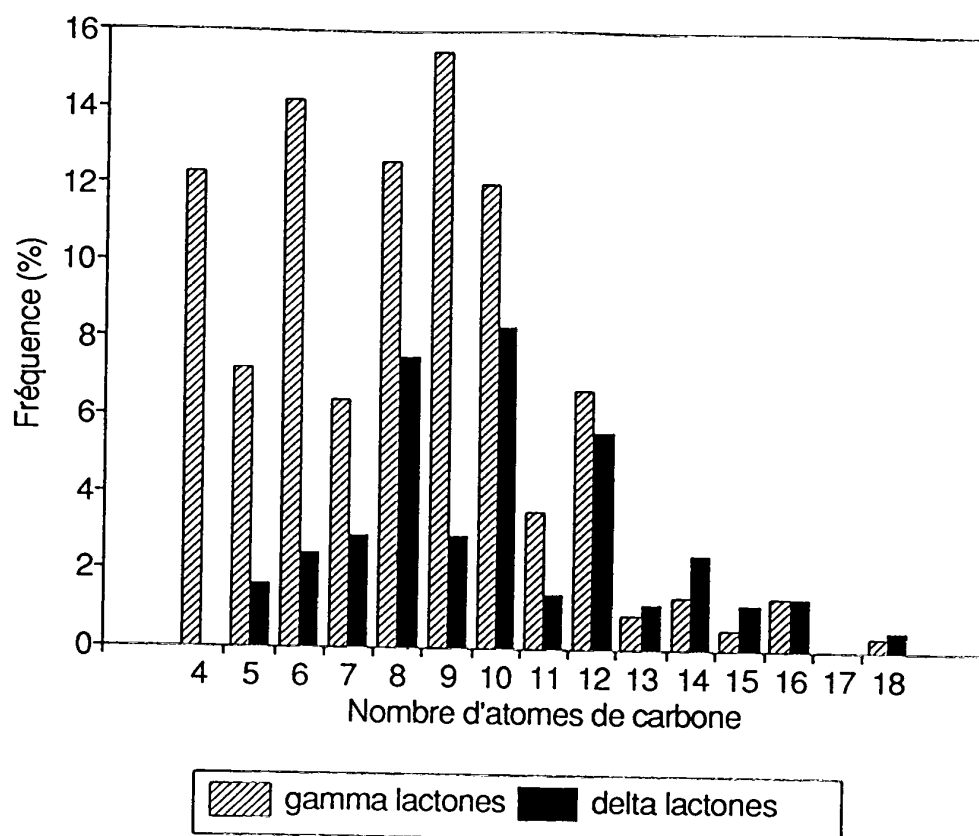
Boissons alcoolisées		
Armagnac (1.1.0)*	Eau de vie de vin (6.6.0)	Vin de myrtille (2.2.0)
Bière (10.9.1)	Porto (3.3.0)	Vin de prune (3.3.0)
Bourbon (4.3.1)	Rhum (9.5.4)	Vin de tokay (10.9.1)
Cidre (1.1.0)	Scotch (2.2.0)	Vin mousseux (1.1.0)
Cognac (9.8.1)	Sherry (12.9.3)	Vin rose (4.2.2)
Eau de vie de framboise (1.1.0)	Vin blanc (25.19.6)	Vin rouge (12.12.0)
Eau de vie de pomme (1.1.0)	Vin botrytisé (5.4.1)	Whisky irlandais (2.2.0)
Eau de vie de prune (1.1.0)	Vin de fraise (2.2.0)	Whisky pur malt (4.3.1)
Epices et condiments		
Clou de girofle (1.1.0)	Origan (3.3.0)	Vanille (1.1.0)
Fenugrec (2.1.1)	Réglisse (5.5.0)	Vinaigre (1.1.0)
Menthe (4.2.2)	Sauge (1.1.0)	
Fruits		
Abricot (9.7.2)	Goyave (5.5.0)	Nectarine (9.6.3)
Airelle d'Europe (4.2.2)	Jus d'orange (2.2.0)	Noix de coco (6.0.6)
Ananas (7.6.1)	Jus de fruit de la passion (hybride) (3.3.0)	Papaye (11.8.3)
Baies de cassis (4.3.1)	Jus de fruit de la passion (jaune) (9.8.1.)	Papaye en montagne (8.5.3)
Beli (1.1.0)	Jus de fruit de la passion (pourpre) (2.2.0)	Pêche (12.8.4)
Cerise aigre (3.3.0)	Jus de pamplemousse (1.0.1)	Pomme crue (2.2.0)
Cherimoya (2.2.0)	Jus de pomme (2.2.0)	Prune (8.5.3)
Cloudberry (1.1.0)	Mangue crue (9.7.2)	Raisin (2.2.0)
Coing (1.1.0)	Mangue en conserve (8.7.1)	Raisin sec de smyrne (4.4.0)
Figue de barbarie (2.2.0)	Melon (2.2.0)	Sureau (2.2.0)
Fraise (10.5.5)	Mûre arctique (1.1.0)	Tamarin (1.1.0)
Framboise (7.3.4)	Myrtille (5.4.1)	Wood apple (2.0.2)
Légumes		
Asperge cuite (4.4.0)	Champignon cru (8.7.1)	Pois (1.1.0)
Cerfeuil (1.1.0)	Oignon cuit (1.1.0)	Tomate (8.7.1)
Produits laitiers		
Beaufort (2.0.2)	Crème de lait (3.0.3)	Lait (12.4.8)
Beurre (26.11.15)	Emmenthal (5.2.3)	Parmesan (9.5.4)
Camembert (3.1.2)	Fromage à pâte persillée (7.3.4)	Vacherin mont d'or (2.0.2)
Cheddar (12.5.7)	Fromage de Limburg (2.1.1)	Yaourt (4.1.3)
Comté (3.3.0)		
Produits de la mer		
Algue brune (1.1.0)	Bonite séchée (3.3.0)	Crevettes cuites (2.1.1)
Produits de panification		
Biscotte (3.3.0)	Pain de blé (5.5.0)	Pâte à pain (1.1.0)
Viandes		
Agneau et mouton (12.8.4)	Graisse de bœuf chauffée (13.8.5)	Poulet cuit (1.1.0)
Bœuf bouilli, cuit (4.4.0)	Porc cuit (12.8.4)	Viande crue (9.4.5)
Bœuf grillé, rôti (14.9.5)		

Divers

Cacahuète grillée (6.4.2)	Noisettes grillées (8.6.2)	Shoyu (6.6.0)
Cacao (6.6.0)	Noix (1.1.0)	Soja (7.6.1)
Café (3.3.0)	Noix de Pécan (1.1.0)	Son de riz (1.1.0)
Gruau d'avoine (2.2.0)	Trassi (2.2.0)	Thé fermenté (1.0.1)
Kumazasa (2.2.0)	Orge grillé (4.4.0)	Thé infusé (2.1.1)
Manioc (1.0.1)	Popcorn (1.1.0)	Thé noir (15.10.5)
Miel (2.2.0)	Riz parfumé (3.3.0)	Thé vert (4.2.2)
Moût de bière (1.1.0)	Riz sauvage (2.2.0)	

* Signification du code entre parenthèses, exemple : le beurre contient 26 lactones, soit 11 γ -lactones et 15 δ -lactones (26.11.15).

* Meaning of the code within parentheses, example : butter contains 26 lactones including 11 γ -lactones and 15 δ -lactones (26.11.15).

**Figure 2**

Fréquence des γ et des δ -lactones en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Résultats exprimés pour 100 aliments. Données bibliographiques concernant 374 aliments (MAARSE et VISSCHER, 1989)

γ and δ -lactones frequencies as a function of their chain length. Results expressed for 100 different foodstuffs. Bibliographic data from 374 foodstuffs (MAARSE and VISSCHER, 1989)

3 - PROPRIÉTÉS SENSORIELLES

D'un point de vue organoleptique, les lactones naturelles se caractérisent généralement par une odeur à caractère fruité. Les notes aromatiques les plus fréquentes sont celles de la "pêche" et de la "noix de coco". Cette dernière est très marquée pour la γ -C8, la γ -C9 et la 6-pentyl- α -pyrone. En ce qui concerne les γ -C10, δ -C10, γ -C11 et (6Z)- γ -dodécénolactone, le descripteur souvent utilisé est celui de "pêche".

Le tableau 4 regroupe les divers descripteurs d'odeurs caractérisant les lactones (caramel, noisette, cuir, agrume, musc, etc.).

Les caractéristiques sensorielles des lactones sont influencées par la forme du cycle (γ - ou δ -), la longueur de la chaîne latérale, la présence de doubles liaisons, la présence de substituants sur le cycle ou sur la chaîne.

3.1 Structure et propriétés sensorielles

Considérons l'influence de la longueur de la chaîne latérale dans les séries γ - et δ -lactones saturées (*tabl. 5*). L'examen comparatif des résultats publiés montre que l'allongement de la chaîne latérale modifie les propriétés organoleptiques des γ -lactones : d'une note "herbacée" (C5), la description évolue vers des notes "noisette" (C7), "caramel", "noix de coco" (C8), "pêche" (C10), "abricot", "beurre" (C12), "musc". Par contre, en ce qui concerne les δ -lactones, l'allongement de la chaîne latérale ne semble pas avoir une influence sensible sur leur perception.

NOBUHARA (1969a) a étudié l'influence de la localisation des doubles liaisons sur le cycle des δ -lactones. D'après nos investigations, il ne semble pas exister d'étude similaire pour les γ -lactones. Les composés synthétisés ont été perçus différemment selon les insaturations (*fig. 3*).

Pour la δ -2,4-décadiénolactone, la note "noix de coco" décrite par COLLINS et HALIM (1972) ou PITTET et KLAIBER (1975), n'a pas été signalée par NOBUHARA (1969b). Néanmoins, les lactones ayant des cycles insaturés en position 2 et 4, ou en position 2, ont des qualités odorantes voisines, et se distinguent nettement de la δ -4-décénolactone qui a une odeur désagréable. Pour une autre série de δ -lactones, PITTET et KLAIBER (1975) ont montré que la saturation de certaines pyrones donnait des composés qui avaient des propriétés désagréables (*fig. 4*).

La présence de substituants sur le cycle, ou sur la chaîne, peut aussi modifier les propriétés sensorielles des lactones. L'addition d'un groupement méthyl en position 3, sur la δ -nonalactone, remplace les notes "beurre", "lait", "crémeux" initiales par les notes "huileux", "chèvre", "chimique" (PITTET et KLAIBER, 1975).

La perception des lactones est complexe ; elle dépend à la fois de la structure du cycle, du nombre de substituants et du nombre de doubles liaisons. Ces composés représentent donc un excellent modèle pour étudier les relations structure / propriétés sensorielles.

Tableau 4
Influence de la longueur de la chaîne carbonée sur la perception sensorielle des γ et δ -lactones saturées

Table 4
Influence of chain length on sensorial perception of saturated γ and δ -lactones

GAMMA LACTONES			DELTA LACTONES		
Nombre d'atomes de carbone	Longueur de la chaîne latérale	Propriétés sensorielles	Longueur de la chaîne latérale	Propriétés sensorielles	
4 (γ -butyrolactone)	0	Faible odeur de beurre			
5 (γ -pentylactone)	1	Arôme doux, herbacé, gras	0 (δ -pentalactone)	Données non disponibles dans la littérature	
6 (γ -hexylactone)	2	Odeur chaude, puissante, herbacée	1 (δ -hexylactone)		
7 (γ -heptylactone)	3	Arôme doux, herbacé, caramel, noisette	2 (δ -heptylactone)		
8 (γ -octylactone)	4	Odeur forte, fruitée, noix de coco	3 (δ -octylactone)	Arôme de noix de coco, chèvre, animal, vin	
9 (γ -nonylactone)	5	Odeur de noix de coco, amande, réglisse, anis	4 (δ -nonylactone)	Arôme crémeux, lait, huile, beurre	
10 (γ -décylactone)	6	Arôme de type pêche, abricot	5 (δ -décylactone)	Arôme crémeux, doux, pêche, noix de coco, lait	
11 (γ -undécylactone)	7	Odeur forte, fruitée, pêche	6 (δ -undécylactone)	Odeur de type pêche, noix de coco, beurre, crémeux, gras	
12 (γ -dodécylactone)	8	Arôme gras, pêche, beurre, musqué	7 (δ -dodécylactone)	Odeur puissante de fruit frais, pêche, poire, prune, noix de coco mais aussi beurre	

Tableau 5

Seuils de perception de quelques γ - et quelques δ -lactones
 a) Perçues olfactivement après dispersion dans l'eau (ENGEL *et al.*, 1989a ¹)
 b) Perçues "en bouche" après dispersion en solutions aqueuse ou huileuse
 (SIEK *et al.*, 1971 ²; KEITH et POWERS, 1968 ³)

Table 5

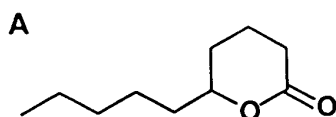
Flavour thresholds of some γ - and δ -lactones

a) Olfactory perception after dispersion in water (ENGEL *et al.*, 1989a ¹)
 b) Perception "in mouth" after dispersion in aqueous or deodorized oily solution
 (SIEK *et al.*, 1971 ²; KEITH and POWERS, 1968 ³)

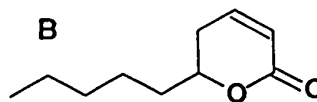
a) ¹ (seuils exprimés en $\mu\text{g.kg}^{-1}$)							
γ -C6	1 600						
γ -C7	400						
γ -C8	7			δ -C8	400		
γ -C10	11			δ -C10	100		
γ -C12	7			6-psp*	150		

b) (seuils exprimés en mg.kg^{-1})							
	Dans l'eau		Dans l'huile			Dans l'huile	
γ -C6		13 ²		8 ²			
γ -C7		0,52 ²		3,4 ²			
γ -C8	0,095 ²	0,4 ³		3,5 ²	δ -C8	0,57 ²	3 ²
γ -C9		0,065 ²		2,4 ²			
γ -C10	0,088 ²	0,09 ³		1 ²	δ -C10	0,16 ²	
γ -C11	0,025 ²	0,15 ³		0,93 ²			
γ -C12					δ -C12	0,1 ²	1 ³
γ -C14						9,8 ²	95 ²
							500 ²

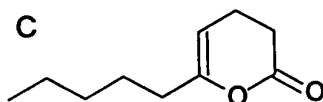
6-psp* : 6-pentyl- α -pyrone.



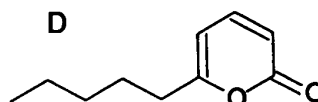
qualificatifs utilisés :
 crémeux, doux,
 noix de coco,
 pêche, lait



qualificatifs utilisés :
 beurre,
 gâteau au beurre,
 cire



qualificatifs utilisés :
 rance,
 odeur de confiné



qualificatifs utilisés :
 beurre,
 gâteau au beurre,
 cire, noix de coco

Figure 3

Influence de la localisation des doubles liaisons
 sur la perception sensorielle des δ -lactones

Influence of the double bonds location on the sensorial perception of the δ -lactones

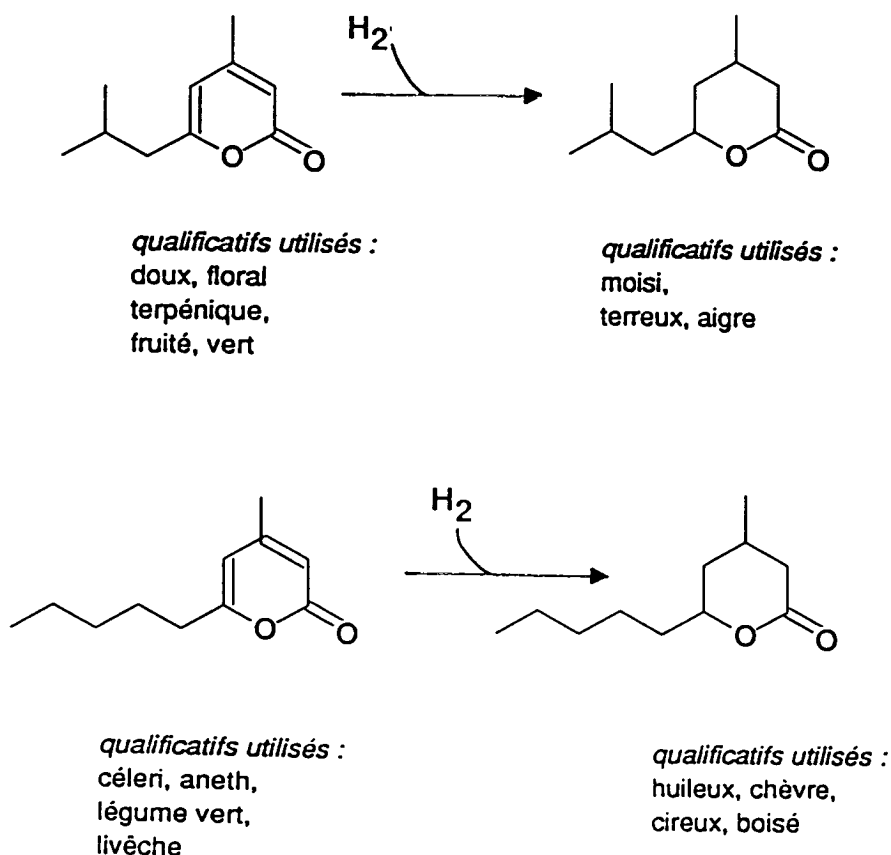


Figure 4

Modification de la perception sensorielle résultant du passage des pyrones insaturées aux pyrones saturées (PITTET et KLAIBER, 1975)

Differences in the sensory perception between the unsaturated pyrones and the corresponding saturated pyrones (PITTET and KLAIBER, 1975)

3.2 Seuils de détection

SIEK *et al.* (1971) ont mesuré les seuils de perception "en bouche" de diverses lactones en solution dans l'eau ou dans l'huile (*tabl. 6*). Les seuils déterminés dans l'eau sont plus bas que ceux déterminés dans l'huile. A poids moléculaires égaux, les γ -lactones ont des seuils plus bas que leurs homologues δ . Les seuils olfactifs sont relativement faibles pour les γ -C8, γ -C10 et γ -C12 (7-11 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), mais ils s'élèvent pour les chaînes plus courtes. Les δ -lactones semblent moins bien détectées que leurs homologues γ (*tabl. 5*) (ENGEL *et al.*, 1988).

4 - CHIRALITÉ

Les γ -lactones à 5 atomes de carbone et plus, et les δ -lactones à 6 atomes de carbone et plus, possèdent au moins un carbone asymétrique. Elles peuvent donc exister sous les formes énantiomériques R et S (fig. 5).

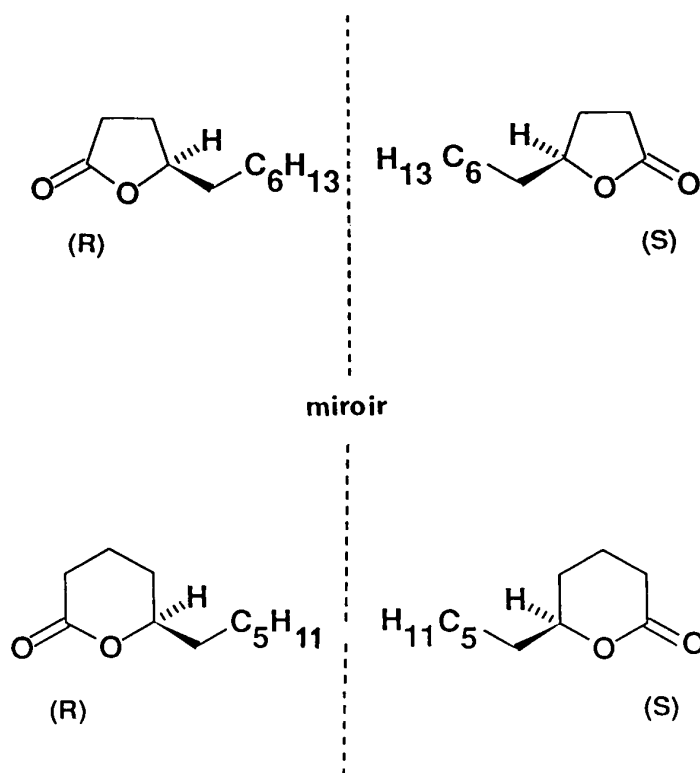


Figure 5

Atome de carbone asymétrique (*) des γ et δ -lactones

Asymmetrical carbon atom () of the γ and δ -lactones*

4.1 Chiralité et perception sensorielle

La chiralité des molécules volatiles peut induire des différences au niveau de la perception olfactive (PICKENHAGEN, 1989). La synthèse d'énantiomères purs de γ -lactones (MOSANDL et GÜNTHER, 1989) et de δ -lactones (MOSANDL et GESSNER, 1988) a été réalisée afin d'étudier leurs propriétés sensorielles. Les données sont reportées dans les tableaux 6 et 7.

Les formes R des γ -C7, γ -C8, γ -C9, γ -C11 et γ -C12 sont décrites comme ayant des odeurs plus intenses que celles de leurs homologues S. Quant à la qualité de l'odeur, il n'y a pas de différences importantes, bien que certains descripteurs soient utilisés pour un seul énantiomère (note "amande" de la (R)- γ -C8 ou note "coumarine" de la (R) - γ -C7). Le seuil de détection de la

Tableau 6
Propriétés sensorielles des énantiomères de quelques γ -lactones (MOSANDL et GÜNTHER, 1989a)
Table 6
Sensory properties of some γ -lactone enantiomers (MOSANDL et GÜNTHER, 1989a)

Structure	Configuration	Caractéristiques sensorielles	
		Odeur : lactone en solution à 1 % dans du propylène glycol (testé sur mouillettes)	Flaveur : lactone en solution de concentration variable dans du sucre inverti 10 % et acide acétique 0,015 % (en mg · kg ⁻¹)
γ -C4	R	Faible, douce	10 : doux, caramel ; 20 : doux, épicé
	S	Pratiquement sans odeur	10 : doux, caramel ; 20 : doux, épicé
γ -C6	R	Faible, noix de coco "doux", note grasse et herbacée (foin)	1 ; 10 : herbacé
	S	Douce, noix de coco "crèmeux", note quelque peu boisée	1 ; 10 : herbacé
γ -C7	R	Douce, épicée, note herbacée, foin, coumarine	1 ; 10 : noix de coco, doux et léger, noix
	S	Grasse, noix de coco, aspect fruité et doux, moins intense que la forme (R)	1 ; 10 : noix de coco, doux et léger, noix
γ -C8	R	Verte, épicé, noix de coco, note amande	1 : noix de coco ; 10 : noix de coco, extrêmement doux
	S	Grasse, noix de coco, moins intense que la forme (R)	1 : noix de coco ; 10 : noix de coco, doux, plus intense que (R)
γ -C9	R	Forte, douce, noix de coco avec un côté gras, lait	1 : noix de coco ; 10 : noix de coco
	S	Grasse, moisissure, note noix de coco, faible, moins intense que (R)	1 : noix de coco plus intense que (R) ; 10 : noix de coco, moins intense que (R)
γ -C10	R	Forte, note fruitée grasse et douce, noix de coco, caramel	1 : 10 : crèmeux, note pêche
	S	Doux, noix de coco avec un côté gras et fruité	1 ; 10 : crèmeux, note pêche
γ -C11	R	Forte, douce et grasse, pêche, note florale	1 : doux, caramel ; 10 : doux
	S	Note aldéhydrique, douce et grasse, moins intense que (R)	1 : doux, caramel ; 10 : doux
R	Forte, douce et fruitée, note florale, aldéhydrique et boisée, grasse, fruitée, note lait	1 : doux, fruité, pêche, abricot ; 10 : note pêche, doux ; 1 : fruité, doux	

Tableau 7
Propriétés sensorielles des énantiomères de quelques δ -lactones (MOSANDL et GESSNER, 1988)

Table 7
Sensory properties of some δ -lactone enantiomers (MOSANDL et GESSNER, 1988)

Structure	Configuration	Caractéristiques sensorielles	
		Odeur : lactone en solution à 1 % dans du CH ₃ OH/propylène glycol (v/v : 1/13) (testé sur mouillettes)	Flaveur : lactone (conc. 2 mg · kg ⁻¹) dans une solution de sucre inverti (10 %) I
γ -C8	R	Douce, noix de coco, légèrement épicée, faiblement coumarinique	Crémeux, fruité, noisette
	S	Plus grasse, noix de coco, moins intense	Crémeux, fruité, noisette, moins intense que le (R)
γ -C10	R	Douce, fruitée, note lactée	Crémeux, fruité, pêche, note abricot
	S	Douce, fruitée, crémeuse, pêche avec une note grasse, beurre, plus intense que (R)	Similaire au (R) mais plus intense
γ -C12	R	Douce, fruitée, note abricot, avec des aspects épicé et vert	Douce, fruitée, note abricot
	S	Similaire au (R) mais plus intense, note aldéhydrique	Fruité, crémeux, plus intense que le (R)

(S)-(6Z) - γ -dodécénolactone (γ -C12 : 1) est 2 à 3 fois plus faible que celui de la forme R (GUICHARD *et al.*, 1991). Par contre, la qualité odorante des deux formes énantiomériques paraît très proche. Des observations analogues ont été faites en ce qui concerne les énantiomères des δ -lactones. Les différences d'intensité odorante sont cependant moins marquées que celles observées pour les γ -lactones. En conclusion, la stéréodifférenciation des énantiomères de lactones par l'odorat ou la flaveur, apparaît quelque peu limitée.

4.2 Analyse de la chiralité

La détermination précise des formes énantiomériques présentes dans les aliments pourrait aider à élucider leur mode de formation. Par ailleurs, sur le plan de la réglementation, ce type d'information peut contribuer à la distinction entre aromatisation naturelle et aromatisation artificielle (NITZ *et al.*, 1991).

4.2.1 Méthodes de dérivation

La séparation de formes énantiomériques a d'abord été rendue possible en formant des dérivés diastéréoisomériques à partir de réactifs appropriés. Leur résolution a été ensuite obtenue par chromatographie en phase gazeuse classique. L'exemple donné illustre cette première démarche (*fig. 6*).

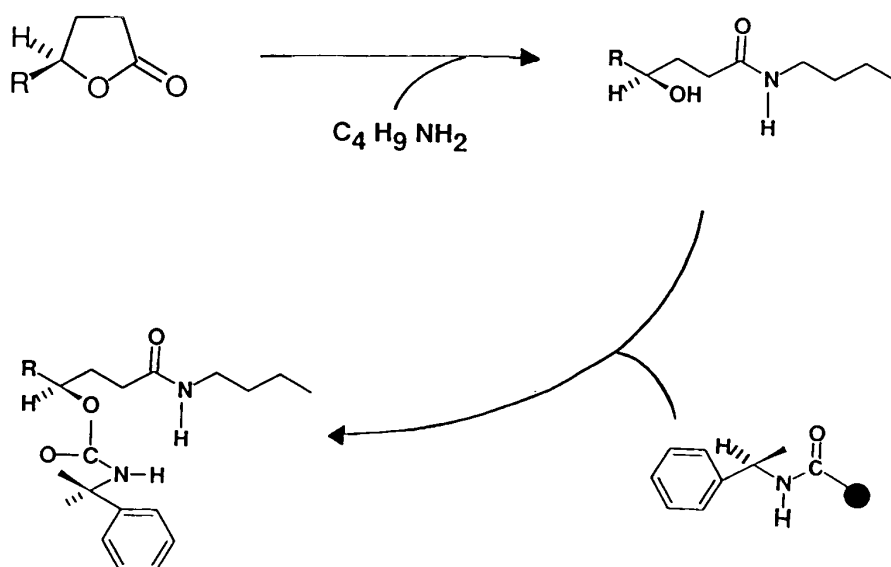


Figure 6

Séparation par chromatographie en phase gazeuse des énantiomères R et S de γ et δ -lactones après réaction avec le (R)(+)-1-phenyl-ethyl-isocyanate (ENGEL *et al.*, 1990)

Gas chromatographic resolution of γ and δ -lactones R and S enantiomers after reaction with (R)(+)-1-phenyl-ethyl-isocyanate (ENGEL et al., 1990)

4.2.2 Chromatographie sur colonne chirale

Actuellement, la séparation directe des énantiomères de lactones est effectuée par chromatographie en phase gazeuse, grâce à des colonnes contenant une phase stationnaire chirale. Ces phases ont été développées par KÖNIG *et al.*, dès 1989. Elles reposent sur les capacités d'interactions de molécules, comme les cyclodextrines, avec les composés optiquement actifs. Les propriétés de la phase stationnaire sont liées à la nature de la cyclodextrine employée (α , β ou γ), ainsi qu'à la nature de la substitution des hydroxyles de la cyclodextrine. A titre d'exemple, les études ayant permis d'établir les rapports énantiomériques dans de nombreux produits alimentaires, ont été réalisées en utilisant les phases décrites dans le tableau 8.

Tableau 8
Phases stationnaires chirales de type Lipodex

Table 8
Chiral stationary phases (Lipodex-type)

Greffage et cyclodextrine	Lactones	Référence
Hexakis (3-O-acetyl-2,6-di-O-pentyl) α -cyclodextrine	γ -lactones	MOSANDL <i>et al.</i> , 1989b KÖNIG <i>et al.</i> , 1989
Heptakis (3-O-acetyl-2,6-di-O-pentyl) β -cyclodextrine	γ -lactones	MOSANDL <i>et al.</i> , 1989c
Oktakis (3-O-butyryl-2,6-di-O-pentyl) γ -cyclodextrine	δ -lactones	PALM <i>et al.</i> , 1991 WERKHOFF <i>et al.</i> , 1991

Les extraits volatils complexes, contenant des lactones, sont traités par analyse multidimensionnelle. Cette analyse consiste en une chromatographie en phase gazeuse sur deux colonnes en série. La première est une colonne classique réalisant le préfractionnement de l'échantillon. Seules les fractions "lactones" sont dirigées sur la phase chirale ("heart-cut technique") qui assure leur résolution. Les proportions énantiomériques sont déterminées par intégration de la surface des pics des énantiomères. Nous avons regroupé les résultats, mentionnés dans diverses études, relatifs aux proportions énantiomériques des lactones isolées de divers aliments (*tabl. 9 et 10*).

4.3 Chiralité des lactones alimentaires naturelles

4.3.1 γ -lactones

L'analyse du tableau 7 montre que l'énantiomère R est prédominant dans 80 % des observations. L'énantiomère S est le plus abondant dans certaines lactones de la framboise (γ -C6, γ -C7, γ -C8 et γ -C9) et de la fraise (γ -C5, γ -C6 et γ -C7). Des lactones racémiques ont été signalées dans la framboise (γ -C8, γ -C10, γ -C11 et γ -C12) et le fruit de la Passion (γ -C8 et γ -C9).

Tableau 9
 Rapports énantiomériques (R/S) de quelques γ -lactones naturelles
Table 9
 Enantiomeric ratios (R/S) of some natural γ -lactones

Fruits	Nombre d'atomes de carbone								Référence
	5	6	7	8	9	10	11	12	
Abricot		61/39 à 99/01	80/20 à 92/08	86/14 à 93/07	64/36 à 91/09	91/09 à 98/02		93/07 à 99/01	GUICHARD <i>et al.</i> , 1990
Abricot	79/21	90/10	82/18	89/11	84/16	94/6		100/00	BERNREUTHER <i>et al.</i> , 1989
Ananas		85/15							TRESSL et ALBRECHT, 1986
Ananas		55/45 à 75/25	60/40 à 73/27	67/33 à 75/25	61/39 à 77/23	63/37 à 91/09		82/18 à 100/0	NITZ <i>et al.</i> , 1991
Fraise		36/64	55/45	85/15	88/12	99/01		100/0	NITZ <i>et al.</i> , 1991
Fraise						100/0		100/0	TRESSL et ALBRECHT, 1986
Fraise						R>>S		R>>S	SCHMARR <i>et al.</i> , 1990
Fraise						99/01		99/01	MOSANDL <i>et al.</i> , 1989
Fraise	40/60	42/58	34/66	66/34	64/36	98/02		98/02	BERNREUTHER <i>et al.</i> , 1989
Framboise		32/68		40/60					BERNREUTHER <i>et al.</i> , 1989
Framboise		34/66	25/75	44/56	28/72	49/51	55/45	50/50	NITZ <i>et al.</i> , 1991
Fruit de la Passion		65/35	32/68	59/41	93/07	91/09		98/02	BERNREUTHER <i>et al.</i> , 1989
Fruit de la Passion (rouge)		73/27	75/25	72/28	66/34	93/07		100/0	NITZ <i>et al.</i> , 1991
Fruit de la Passion (jaune)		79/21 à 89/11	56/44 à 65/35	55/45 à 78/22	50/50 à 56/44	87/13 à 93/07		99/01 à 100/0	NITZ <i>et al.</i> , 1991
Mangue		45/55		26/74		73/27			TRESSL et ALBRECHT, 1986
Mangue		26/74		53/47	73/27	66/34		100/00	BERNREUTHER <i>et al.</i> , 1989
Nectarine						87/13			ENGEL, 1988b
Pêche	73/27	90/10	33/67	87/13	85/15	87/13	81/19	96/04	BERNREUTHER <i>et al.</i> , 1989
Pêche						89/11			FEUERBACH <i>et al.</i> , 1988
Prune		88/12		86/14	70/30	91/09		100/0	NITZ <i>et al.</i> , 1991
Produits laitiers									
Cheddar					44/56	49/51		85/15	WERKHOFF <i>et al.</i> , 1991

Tableau 10
Rapports énantiomériques (R/S) de quelques δ -lactones naturelles

Table 10
Enantiomeric ratios (R/S) of some natural δ -lactones

	Nombre d'atomes de carbone						Référence
	8	10	11	12	13	14	
Fruits							
Abricot		R>>S					LEHMANN <i>et al.</i> , 1991
Ananas	63/37						WERKHOFF <i>et al.</i> , 1991
Ananas	56/44						TRESSL et ALBRECHT, 1986
Framboise	04/96	02/98					WERKHOFF <i>et al.</i> , 1991
Framboise	S>>R	S					LECHMANN <i>et al.</i> , 1991
Noix de coco	85/15	71/29		40/60			GESSNER <i>et al.</i> , 1988
Noix de coco	92/08	84/16					TRESSL et ENGEL, 1984
Noix de coco	87/13	74/26		41/59			PALM <i>et al.</i> , 1991
Pêche		R>>S					LEHMANN <i>et al.</i> , 1991
Pêche		97/03					WERKHOFF <i>et al.</i> , 1991
Prune		R					LEHMANN <i>et al.</i> , 1991
Produits laitiers							
Beurre par fermentation de la crème	15/85	82/18		91/09			PALM <i>et al.</i> , 1991
Cheddar		72/28	76/24	86/14	87/13	91/09	WERKHOFF <i>et al.</i> , 1991
Crème de lait	14/86	80/20		91/09			PALM <i>et al.</i> , 1991
Lait U.H.T.		80/20		91/09			PALM <i>et al.</i> , 1991

Parmi les fruits possédant plusieurs lactones, une évolution des rapports énantiomériques peut être observée. Ainsi, chez la framboise, les γ -lactones de faible poids moléculaire (C6-C7) sont plutôt S (66-75 %), alors que leurs homologues supérieurs sont sous forme racémique (NITZ *et al.*, 1991).

Peu de lactones sont présentes sous une forme énantiomérique pure. Il s'agit essentiellement de la γ -C10 et de la γ -C12. Pour les molécules de plus faibles poids moléculaires, la dominance de l'énantiomère R est moins marquée. Les rapports énantiomériques varient selon la variété du fruit. Ainsi GUICHARD *et al.* (1990), décrivent le cas de la γ -C6 de l'abricot où le pourcentage de l'énantiomère S se situe entre 39 et 1 %. Certains rapports

énantiomériques sont désormais bien connus. C'est le cas des γ -C10 et γ -C12 de la fraise. Tous les auteurs ont montré la très nette prédominance de la forme R (> 98 %) (TRESSL et ALBRECHT, 1986 ; MOSANDL *et al.*, 1989b ; SCHMARR *et al.*, 1990 ; NITZ *et al.*, 1991)

4.3.2 δ -lactones

En ce qui concerne les δ -lactones (*tabl. 8*), les énantiomères R sont largement représentés. Cependant l'énantiomère S est dominant pour les δ -C8 et δ -C10 de la framboise (WERKHOFF *et al.*, 1991), ainsi que pour la δ -C8 de la crème de lait (PALM *et al.*, 1991). Quelques rapports énantiomériques proches du racémique sont à signaler : δ -C8 de l'ananas (TRESSL et ALBRECHT, 1986).

Pour l'ensemble des γ - et δ -lactones, la présence des deux énantiomères laisse envisager plusieurs hypothèses sur leur mode de formation : (1) intervention d'une enzyme très peu énantiosélective ; (2) compétition entre deux enzymes d'énantiosélectivité différente ; (3) coexistence de deux voies métaboliques distinctes. Ces aspects sont abordés dans la partie consacrée au mode de formation biologique des lactones.

5 - FORMATION BIOLOGIQUE

5.1 Précurseurs hydroxylés

Les origines possibles des lactones ont été appréhendées *via* la recherche de leurs précurseurs hydroxylés. Les hypothèses avancées sont résumées dans la figure 7. Des enzymes, telles que les lipoxygénases, les époxydases ou les hydratases peuvent également générer des précurseurs hydroxylés à partir des acides gras insaturés. C'est à ce niveau que la biosynthèse est plus ou moins énantio-sélective (LEAK *et al.*, 1992). C'est vraisemblablement par la suite que les systèmes d' α , de β ou de δ -oxydation permettent un raccourcissement des acides gras hydroxylés. Il n'est pas exclu que la chiralité soit modifiée au cours de ces oxydations.

Les travaux les plus avancés concernent les lactones du lait, alors que ceux relatifs aux fruits n'en sont encore qu'au stade des hypothèses. Quelques exemples de réactions biochimiques pouvant conduire à la formation de γ - et δ -lactones sont illustrés par les figures 8, 9 et 10.

La flore du rumen est capable d'hydrater les acides gras insaturés de la ration alimentaire. Les hydroxy-acides à longues chaînes seraient dégradés selon un processus de β -oxydation. Les acides hydroxylés en positions 4 et 5 résultant de cette dégradation se cycliseraient alors (cyclisation accompagnée de la perte d'une molécule d'eau) sous forme de γ et de δ -lactones (*fig. 11*).

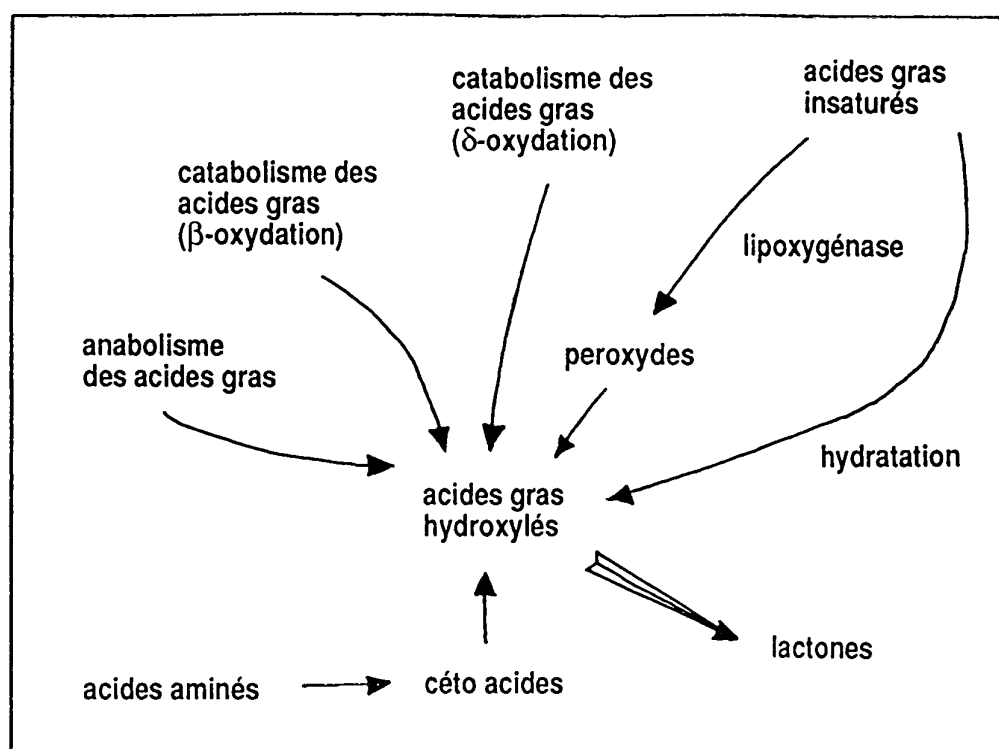


Figure 7

Origines possibles des précurseurs hydroxylés

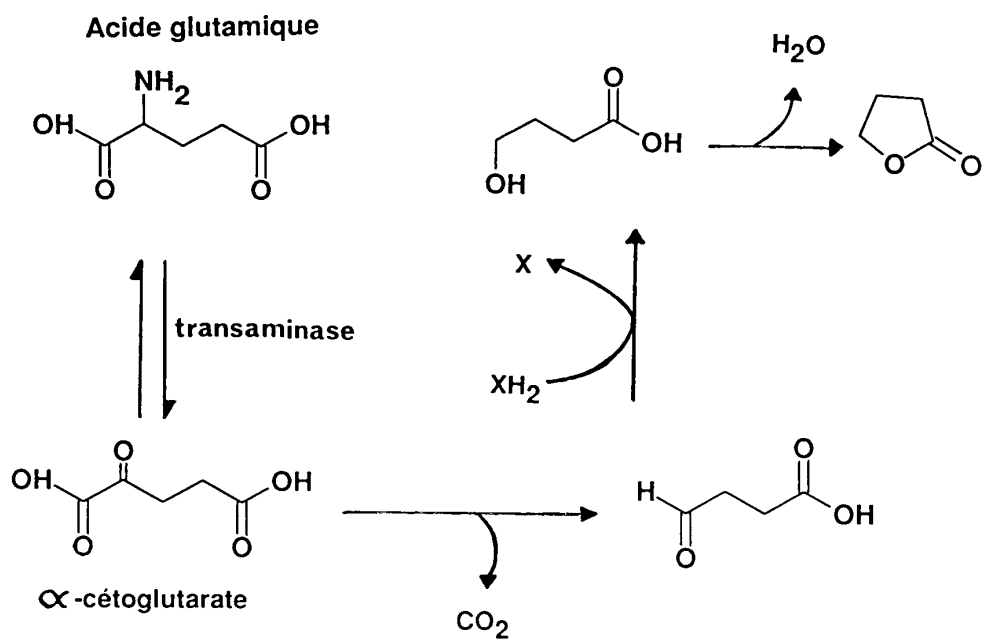
Tentative origins of the hydroxylated precursors

Cette voie métabolique a été validée par l'étude de l'effet de rations alimentaires riches en acides gras insaturés sur la teneur en lactones du beurre, ainsi que par la mise en évidence des acides gras hydroxylés dans le contenu intestinal (URBACH, 1982).

Les δ -hydroxy-acides formés dans la glande mammaire ont été retrouvés sous forme de triglycérides dans la matière grasse du lait (fig. 12). Le lait frais ne contient pratiquement pas de lactones ; ce sont les traitements thermiques ultérieurs qui libèrent les hydroxy-acides et provoquent leur cyclisation en lactones (DIMICK *et al.*, 1969).

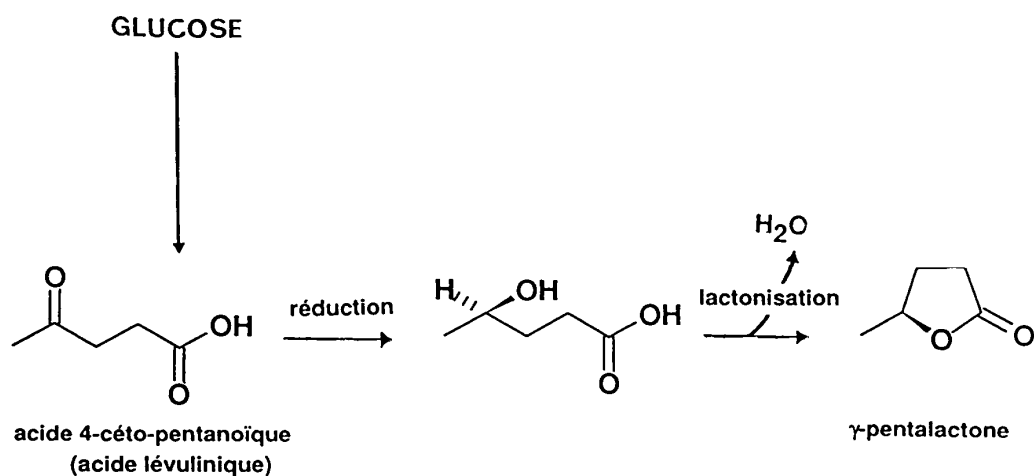
5.2 Enantiométrie et biosynthèse

La figure 13 montre les relations possibles entre la formation de δ -lactones et le métabolisme des lipides. L'anabolisme des acides gras, *via* le (R)-3-hydroxy-acide, mène aux (R)- δ -lactones. Le β -oxydation conduirait aux énantiomères S. Le rapport R/S serait le reflet de la part respective de chacune de ces voies métaboliques (TRESSL et ALBRECHT, 1986). Une épimérase du type 3-hydroxy-acyl-CoA épimérase (E.C. 5.1.2.3.) pourrait également influencer la balance entre les 5-hydroxy-acides.

**Figure 8**

Formation de la γ -butyrolactone à partir de l'acide glutamique (TRESSL *et al.*, 1978)

*γ -butyrolactone formation from glutamic acid (TRESSL *et al.*, 1978)*

**Figure 9**

Formation de la γ -pentalactone à partir d'un métabolite du glucose, l'acide lévulinique (TRESSL *et al.*, 1978)

*γ -pentalactone formation from levulinic acid (TRESSL *et al.*, 1978)*

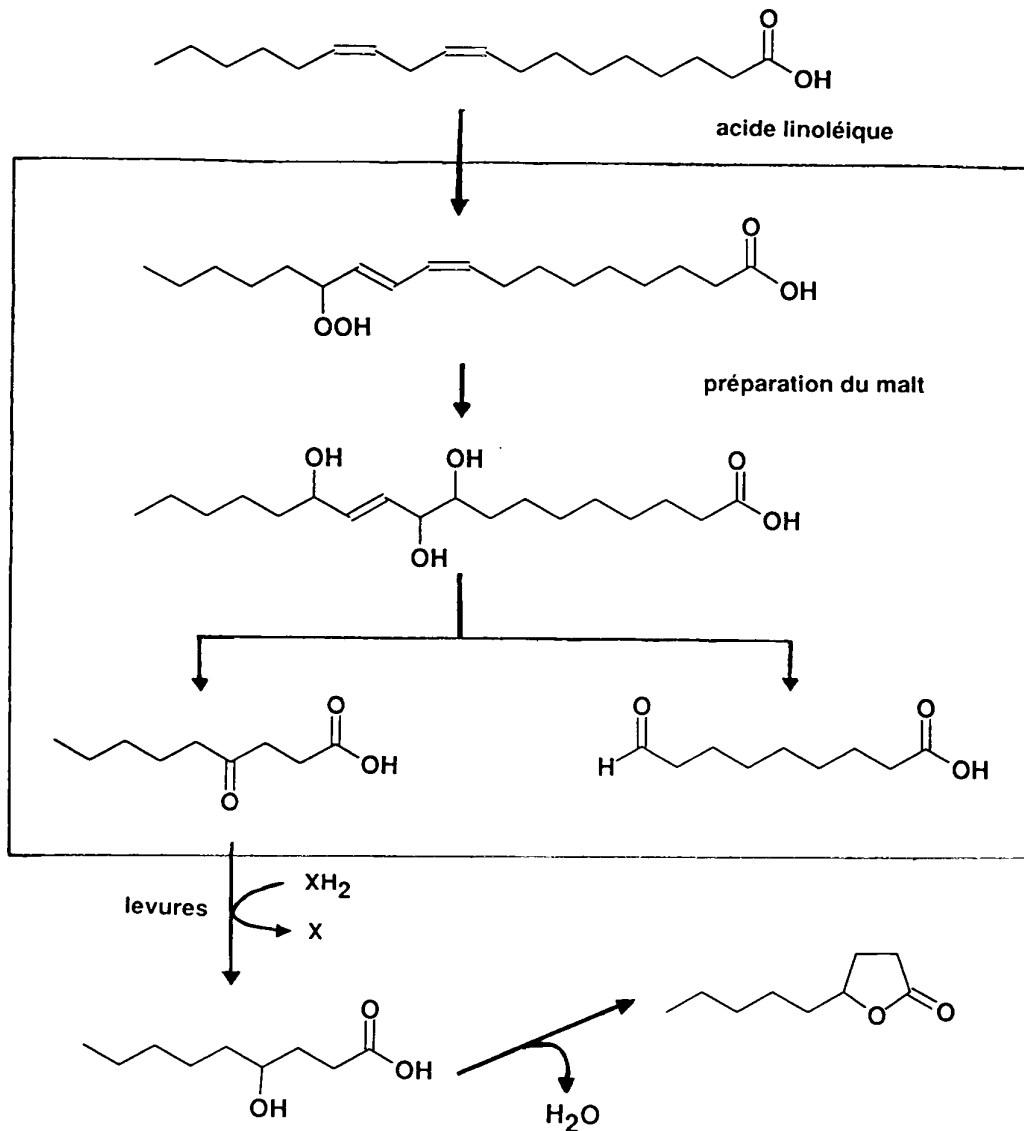


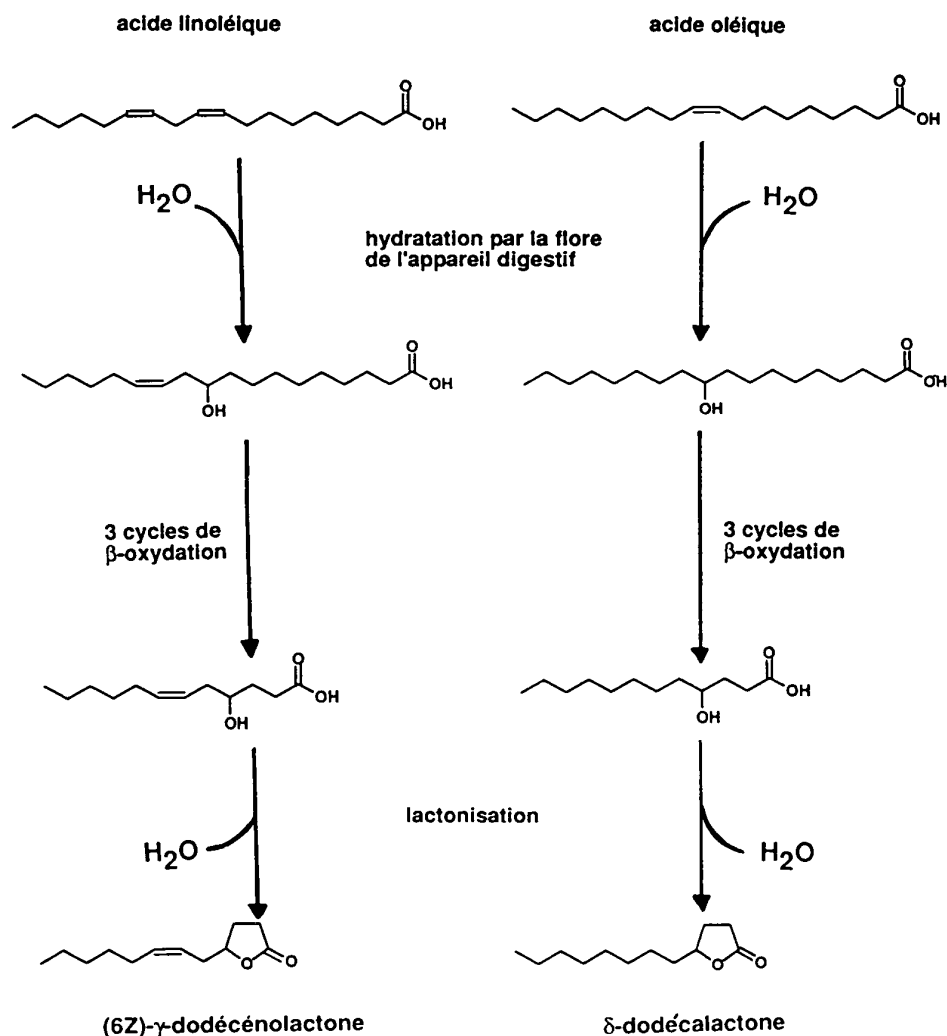
Figure 10

Formation de la γ -nonalactone lors de la fabrication de la bière (TRESSL *et al.*, 1978)

*γ -nonalactone formation during brewing (TRESSL *et al.*, 1978)*

L'addition de précurseurs directement dans du tissu de fruit est une voie de recherche abordée par ENGEL *et al.* (1989). Des tranches d'ananas ont été mises en contact avec des acides ou des esters cétoniques. Les réactions catalysées par les tissus (*fig. 14*) aboutissent à un mélange des deux énantiomères. Le tableau 11 montre que la bioconversion des précurseurs ne conduit pas aux rapports énantiomériques des lactones biosynthétisées naturellement par le fruit. C'est particulièrement net pour la γ -C6 ou la δ -C8. La réduction de précurseurs cétoniques ne représente peut être pas la voie métabolique majeure.

L'étude des voies métaboliques par addition de précurseurs non marqués est limitée car elle est principalement basée sur des résultats quantitatifs et nécessite une augmentation significative des métabolites.

**Figure 11**

Formation de la (6Z)- γ -dodécénolactone et de la γ -dodécéolactone pendant la lactation (URBACH, 1982)

(6Z)- γ -dodecenolactone and γ -dodecalactone formation during lactation (URBACH, 1982)

L'utilisation de composés marqués au deutérium offre la possibilité de suivre la conversion de précurseurs ayant des taux de métabolisme peu élevés. Cette technique, utilisée par ENGEL *et al.* (1989) pour étudier la formation de la δ -octalactone chez l'ananas, a permis de montrer que l'hydratation de l'acide (4Z)-octanoïque deutéré et l'élongation de l'acide 3-hydroxy-hexanoïque deutéré mènent à la δ -octalactone deutérée.

L'implication d'au moins trois voies métaboliques (réduction de précurseurs cétoniques, hydratation des acides gras insaturés et élongation des 3-hydroxy-acides) dans la formation de la δ -octalactone, démontre la

complexité de la biosynthèse des lactones dans les produits naturels. La poursuite d'expériences de marquage devrait permettre d'améliorer les connaissances métaboliques et de localiser la biosynthèse dans les tissus.

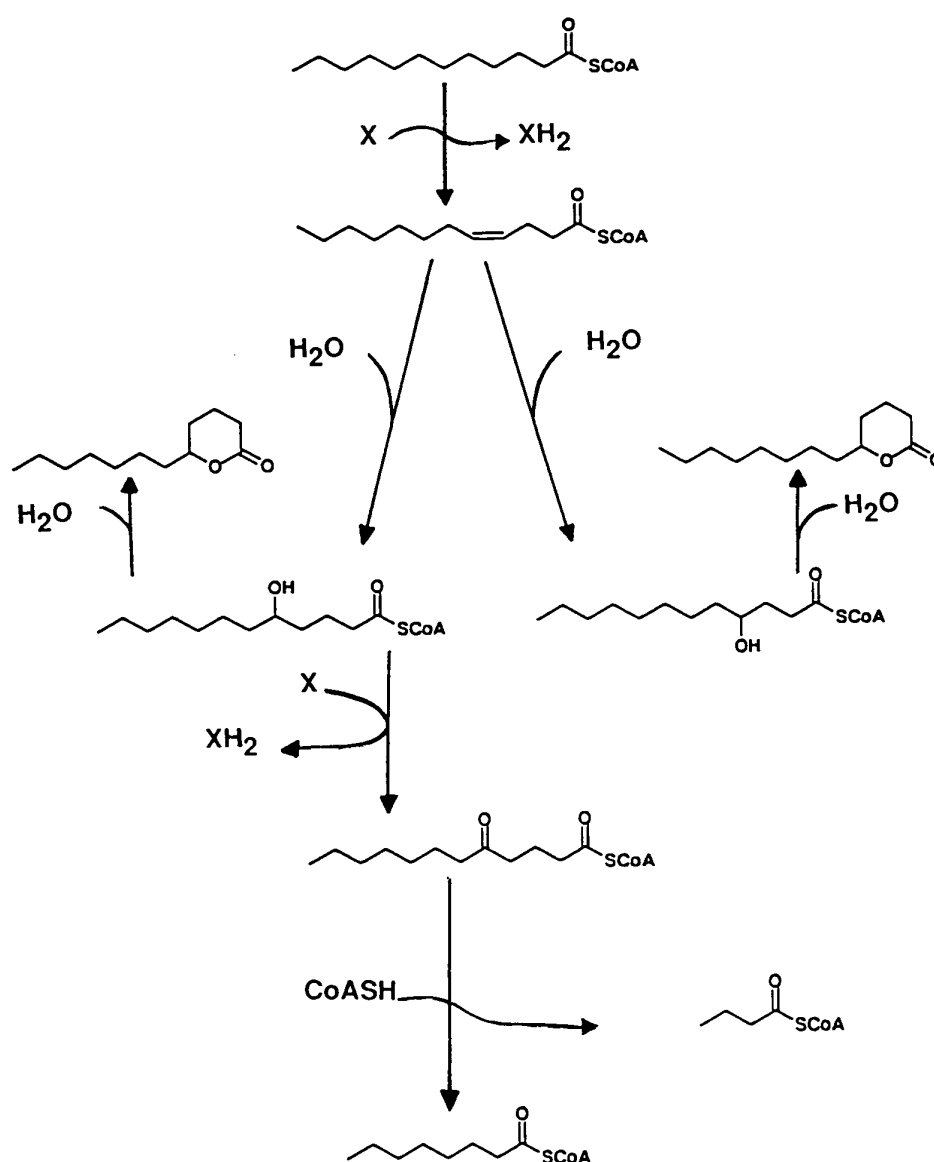


Figure 12

Formation des δ -lactones du lait par δ -oxydation des acides gras (DIMICK *et al.*, 1969)

*Fatty acid δ -oxydation and δ -lactone formation in milk (DIMICK *et al.*, 1969)*

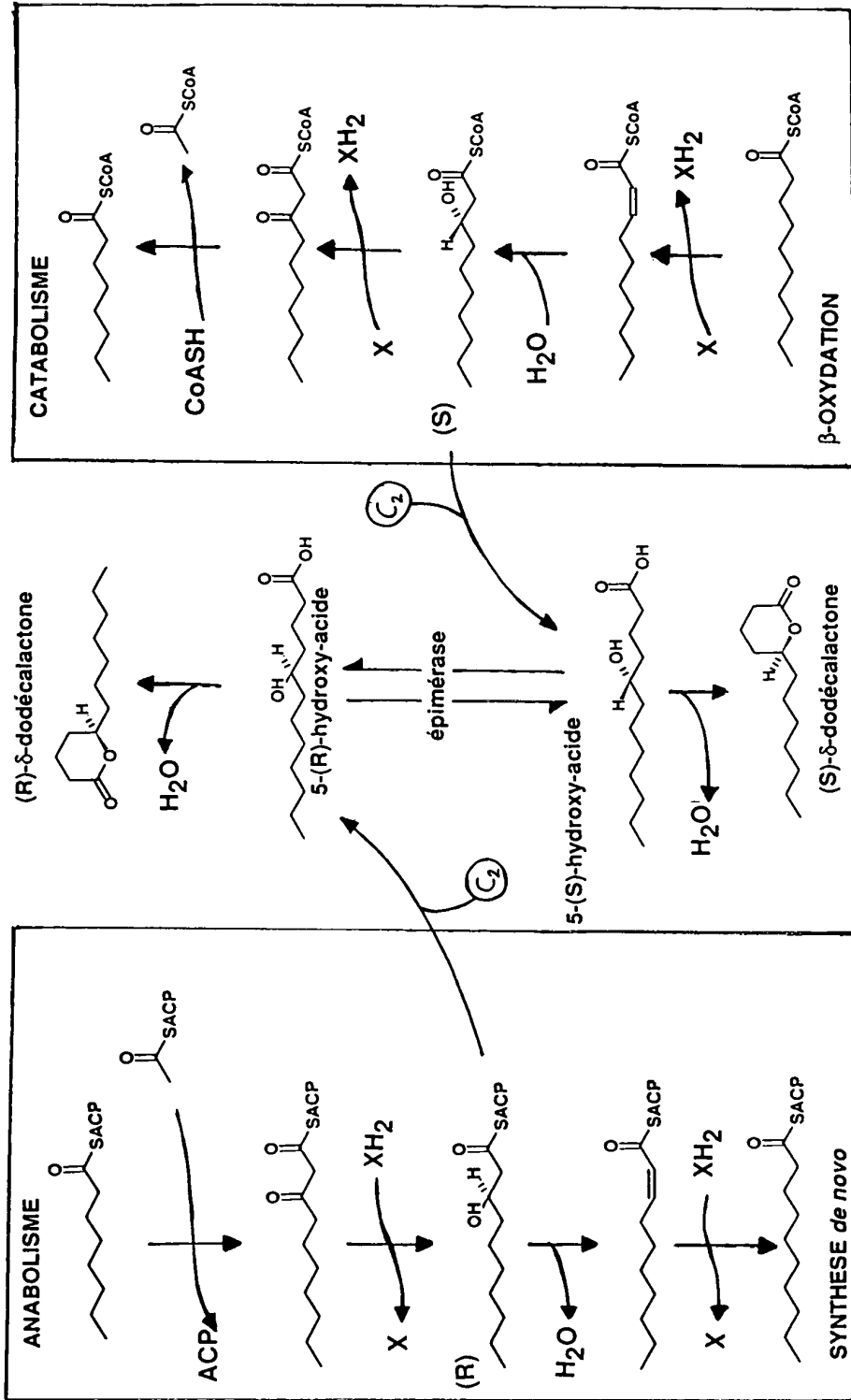


Figure 13

Formation de δ -lactones. Relations avec le métabolisme des acides gras. Voies métaboliques des énantiomères R ou S (TRESSL et ALBRECHT, 1986)

Figure 13

δ -lactone formation. Relations with fatty acid metabolism. Metabolic pathways leading to R and S enantiomers. (TRESSL and ALBRECHT, 1986)

Tableau 11
Enantiométrie de quelques lactones produites par bioconversion de précurseurs prochiraux chez l'ananas (ENGEL et al., 1989)

Table 11
Enantiometry of some lactones produced during bioconversion of prochiral compounds in pineapple (ENGEL et al., 1989)

Précurseur	Lactone formée	Lactone (mg · kg ⁻¹)				Enantiométrie (R/S)	
		Début bioconversion	Fin bioconversion	Après bioconversion	Fruit natif		
éthyl-4-oxo hexanoate	γ-C6	0,3	2,38 (+ 800 %)	77/23	20/80 à 24/76		
éthyl-5-oxo hexanoate	δ-C6	0,04	3,05 (+ 7 500 %)	40/60	63/37 à 84/16		
méthyl-5-oxo hexanoate	δ-C6	0,05	1,09 (+ 2 000 %)	56/44	63/37 à 84/16		
acide 5-oxo hexanoïque	δ-C6	0,056	1,64 (+ 2 800 %)	60/40	63/37 à 84/16		
acide 5-oxo octanoïque	δ-C8	0,52	6,92 (+ 1 200 %)	92/08	47/53 à 51/49		
acide 5-oxo décanoïque	δ-C10	—	13 800	80/20	—		

chiralité des lactones naturelles présentent une dispersion qui ne permet pas encore de dégager une information générale sur le métabolisme impliqué.

La bioconversion de précurseurs appropriés, tels l'acide ricinoléique de l'huile de ricin représente un mode de production potentiellement rentable. Au label "arôme naturel" attribué à la γ -déalactone obtenue par cette voie doivent s'ajouter un niveau et une rapidité de production qui permettront la prise en considération du mode de formation par voie biologique. La bioformation de précurseurs autres que l'acide ricinoléique représente une voie de recherches à explorer afin d'obtenir d'autres lactones.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Groupement d'Intérêt Scientifique "Arômes" regroupant SANOFI BIO-INDUSTRIES, la Région Bourgogne, le Laboratoire de Recherches sur les Arômes (INRA, DIJON), et les Laboratoires de Biotechnologie et de Biologie Physico-Chimique (ENSBANA, DIJON).

Manuscrit reçu le 8 juillet 1992, accepté le 13 septembre 1993.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALDRICH S.A., 1990. Catalogue *Flavors and fragrances*. Milwaukee, USA.

BAUER K., GARBE D., SURBURG H., 1990. *Common fragrance and flavor materials*, 117-123, V.C.H. Publishers, New-York.

BERNREUTHER A., CHRISTOPH N., SCHREIER P., 1989. Determination of the enantiomeric composition of γ -lactones in complex natural matrices using MDGC. *J. Chromatogr.*, **481**, 363-367.

COLLINS R.P., HALIM A.F., 1972. Characterization of the major aroma constituent of the fungus *Trichoderma viride*. *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 437-438.

DIMICK P.S., WALKER N.J., PATTON S., 1969. Occurrence and biochemical origin of aliphatic lactones in milk fat, a review. *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 649-655.

DRAVNIKS A., 1985. *Atlas of odor character profiles*. American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.), Philadelphie.

ENGEL K.-H., FLATH R.A., BUTTERY R.G., MON T.R., RAMMING D.W., TERANISHI R., 1988. Investigation of volatile constituents in nectarines. 1. Analytical and sensory characterization of aroma components in some nectarine cultivars. *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 549-553.

ENGEL K.H., 1988. Investigation of chiral compounds in biological systems by chromatographic micro methods. In : SCHREIER P., (ed.), "*Bioflavour'87*" : analysis, biochemistry and biotechnology, *Proceedings of the International Conference, Würzburg, (Germany)*, Walter de Gruyter, Berlin New-York.

ENGEL K.H., HEIDLAS J., ALBRECHT W., TRESSL R., 1989. Biosynthesis of chiral

- flavor and aroma compounds in plants and microorganisms. In: TERANISHI R., BUTTERY R.G. and SHAHIDI F., (eds), *Flavor chemistry: trends and developments, Symposium series (388)*, 8-22, American Chemical Society, New York.
- ENGEL K.-H., ALBRECHT W., HEIDLAS J., 1990. Enantio differentiation of γ - and δ -lactones by gas chromatographic separation of diastereomeric carbamoyloxy carbamide derivatives. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 244-247.
- ETIEVANT P.X., 1991. Wines. In: MAARSE H. (ed.), *Volatile compounds in food and beverages*, 483-546, Marcel Dekker Inc., New York.
- FEUERBACH M., FRÖHLICH O., SCHREIER P., 1988. Chirality evaluation of 1,4-decanolide in peach. *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 1236-1237.
- FORSS D.A., 1972. Flavors from lipids. In: HOLMAN R.T. (ed.), *Progress in the chemistry of fats and other lipids*. vol. XIII, part. 4, 235-239. Pergamon Press, Elmsford, New York.
- GESSNER M., DEGER W., MOSANDL A., 1988. Stereoisomere Aromastoffe. 21. Chirale Aromastoffe einiger Lebensmittel. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **186**, 417-421.
- GUICHARD E., KUSTERMANN A., MOSANDL A., 1990. Chiral flavour compounds from apricots. Distribution of γ -lactone enantiomers and stereodifferentiation of dihydroactinidiolide using multidimensional gas chromatography. *J. Chromatogr.*, **498**, 396-401.
- GUICHARD E., MOSANDL A., HOLLNAGEL A., LATRASSE A., HENRY R., 1991. Chiral γ -lactones from *Fusarium poae*. Enantiomeric ratios and sensory differentiation of *cis*-6- γ -dodecenolactone enantiomers. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **193**, 26-31.
- IKAN R., CRAMMER B., WEINSTEIN V., GOLDSCHMIDT Z., SPIEGELSTEIN H., 1986. Synthesis of γ and δ lactones and their odorous and plant-growth regulating activity. In: *Progress in essential oil research, Proceedings of the International Symposium on essential oils*, 357-363, Holzmingen / Neuhaus, 1985, Walter de Gruyter Publ., New York.
- KEITH E.S., POWERS J.J., 1968. Determination of flavor threshold levels and sub-threshold, additive, and concentration effects. *J. Food Sci.*, **33**, 213-218.
- KÖNIG W.A., KREBBER R., WENZ G., 1989. Enantioselective capillary gas chromatography on the basis of host-guest interactions with modified cyclodextrins. *J. High Resolution Chromatogr.*, **12**, 641-644.
- LEAK D.J., AIKENS P.J., SEYED-MAHMOUDIAN M., 1992. The microbial production of epoxides. *Trends in Biotechnology*, **10**, 256-261.
- LEHMANN D., ASKARI C., HENN D., DETTMAR F., HENER U., MOSANDL A., 1991. Simultane Stereo-differenzierung chiraler γ - und δ -Lactone. *Deutsche Lebensmittel Rundschau*, **87**, 75-77.
- MAGA J.A., 1976. Lactones in foods. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **8**, 1-56.
- MAARSE H., VISSCHER C.A., 1989. Volatile compounds in food: qualitative and quantitative data. 6^e éd, vol I-III. TNO-CIVO Food Analysis Institute, Utrecht.
- MOSANDL A., GESSNER M., 1988. Stereoisomeric flavour substances. 23. δ -lactones flavour compounds - structure and properties of the enantiomers. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **187**, 40-44.
- MOSANDL A., GÜNTHER C., 1989. Stereoisomeric flavor compounds. 20. Structure and properties of γ -lactone enantiomers. *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 413-418.
- MOSANDL A., KUSTERMANN A., 1989. Stereoisomere Aromastoffe. 30. HRGC-Analyse chiraler γ -Lactone aus Getränken und Fruchtzubereitungen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **189**, 212-215.
- MOSANDL A., KUSTERMANN A., PALM U., DORAU H.-P., KÖNIG W.A., 1989a. Stereoisomeric flavour compounds. 28. Direct chiro-specific HRGC-analysis of natural γ -lactones. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **188**, 517-520.
- MOSANDL A., PALM U., GÜNTHER C., KUSTERMANN A., 1989b. Stereoisomeric flavour compounds. 25. Stereodifferentiation of enantiomeric γ -lactones by HRGC on chiral stationary phases. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **188**, 148-150.
- NITZ S., KOLLMANNBERGER H., WEINREICH B., DRAWERT F., 1991. Enantiomeric distribution and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio determination of γ -lactones: appropriate methods for the differentiation

between natural and non-natural flavours
J. Chromatogr., **557**, 187-197.

NOBUHARA A., 1968. Syntheses of unsaturated lactones. Part I. Some lactones of 5-substituted-5-hydroxy-2-enoic acids as a synthetic butter or butter cake flavor. *Agric. Biol. Chem.*, **32**, 1016-1020.

NOBUHARA A., 1969a. Syntheses of unsaturated lactones. Part II. Flavorous nature of some 4- and 5-substituted-5-hydroxy-2-enoic acid lactones. *Agric. Biol. Chem.*, **33**, 225-229.

NOBUHARA A., 1969b. Syntheses of unsaturated lactones. Part III. Flavorous nature of some δ -lactones having a double bond at various sites. *Agr. Biol. Chem.*, **33**, 1264-1269.

PALM U., ASKARI C., HENER U., JAKOB E., MANDLER C., GESSNER M., MOSANDL A., KÖNIG W.A., EVERS P., KREBBER R., 1991. Stereoisomere Aromastoffe. 47. Direkte chirospezifische HRGC-Analyse natürlicher δ -Lactone. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **192**, 209-213.

PICKENHAGEN W., 1989. Enantio selectivity in odor perception. *In*: TERANISHI R., BUTTERY R.G. SHAHIDI F. (eds.), *Flavor chemistry: trends and developments. ACS Symposium series 388*, 151-157, American Chemical Society, Washington.

PITTET A.O., KLAIBER E.M., 1975. Synthesis and flavor properties of some alkyl-substituted α -pyrone derivatives. *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 1189-1195.

SARRIS J., LATRASSE A., 1985. Production of odoriferous γ -lactones by *Fusarium poae*. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 3227-3230.

SCHMARR H.-G., MOSANDL A., GROB K., 1990. Stereoisomeric flavour compounds.

38. Direct chirospecific analysis of γ -lactones using on-line coupled LC-GC with a chiral separation column. *Chromatographia*, **29 (3/4)**, 125-130.

SIEK T.J., ALBIN I.A., SATHER L.A., LINDSAY R.C., 1971. Comparison of flavor thresholds of aliphatic lactones with those of fatty acids, esters, aldehydes, alcohols, and ketones. *J. Dairy Sci.*, **54**, 1-54.

STOFBERG J., GRUNDSCHOBER F., 1987. Consumption ratio and food predominance of flavoring materials. *Perfumer and Flavorist*, **12**, 27-68.

TRESSL R., ALBRECHT W., 1986. Biogenesis of aroma compounds through acyl pathways. *In*: PARLIMENT T.H., CROTEAU R. (eds.), *Biogeneration of aromas. Symposium serie 317*, 114-133, American Chemical Society, Washington.

TRESSL R., APETZ M., ARRIETA R., GRUNEWALD K.G., 1978. Formation of lactones and terpenoids by microorganisms. *In*: CHARALAMBOUS G. and INGLET, G.E., (eds.), *Flavor of food and beverages*, 145-168, Academic Press, New York.

TRESSL R., ENGEL K.H., 1984. Formation and analysis of optically active aroma compounds., *In*: SCHREIR P. (ed.), *Analysis of volatiles*, 323-342, Walter de Gruyter, New York.

URBACH G., 1982. The effect of different feeds on the lactone and methyl ketone precursors of milk fat. *Lebensm. Wiss. Technol.*, **15**, 62-67.

WERKHOFF P., BRENNECKE S., BRETSCHNEIDER W., 1991. Fortschritte bei der chirospezifischen Analyse natürlicher Riech- und Aromastoffe. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, **13**, 129-152.