

## Review

# Occurrence et voies de formation des arômes soufrés dans la bière

## 3. Les terpènes et hétérocycles soufrés

Laurence Gijs et Sonia Collin

Unité de Brasserie et des Industries Alimentaires,  
Faculté d'ingénierie biologique, agronomique et environnementale,  
Université catholique de Louvain,  
Croix du Sud, 2 bte 7, 1348 Louvain-la-Neuve

### ABSTRACT

Cette revue bibliographique présente un résumé de l'ensemble des informations relatives aux composés soufrés disponibles dans la littérature. Le troisième volet est plus spécifiquement dédié à l'occurrence et aux voies de synthèse des terpènes et hétérocycles soufrés dans la bière.

*Cerevisia*, 28(3), 2003

### INTRODUCTION

Les composés soufrés, de par leur seuil de perception faible et leur odeur caractéristique, peuvent influencer de manière considérable le profil olfactif de denrées alimentaires fermentées telles que la bière. Contrôler la formation des composés soufrés tout au long du processus brassicole nécessite une bonne connaissance des caractéristiques sensorielles (seuil de perception, odeur ...) et des voies de synthèse de ces composés. Quatre familles de composés soufrés ont fait l'objet des deux premiers volets de cette revue bibliographique (1, 2), à savoir : les sulfures, les polysulfures, les thioesters et les dérivés alkylthio. Nous consacrons cette dernière partie de la revue à l'étude des principaux terpènes et hétérocycles soufrés.

### LES TERPENES SOUFRES

Les terpènes soufrés ont principalement été étudiés dans les huiles essentielles de houblon, mais peuvent également être présents dans d'autres plantes telles que le cassis ou le pamplemousse.

Les terpènes soufrés possèdent souvent une odeur assez désagréable et un seuil de perception relativement faible (tableau 1). Leur présence en concentration importante dans une denrée est dès lors rarement souhaitée.

Selon Peppard et al. (3), les terpènes soufrés ne jouent aucun rôle organoleptique dans la bière finie étant donné leur faible concentration résiduelle. Ces composés sont en effet fortement dégradés en thiols durant le processus de fabrication de la bière. La nature et la concentration en terpènes soufrés dans la bière finie sont fonction du moment auquel le houblon est ajouté à l'ébullition, du type de houblon et de son historique (quantité de soufre résiduelle et température de distillation) (tableau 2).

La synthèse des terpènes soufrés, tels que caryophyllène et humulène épisulfures, implique l'incorporation photochimique ou thermique d'un ou de plusieurs atomes de soufre élémentaire sur un terpène préexistant (3, 16, 17; figure 1). Cette réaction radicalaire se déroule si du soufre élémentaire et des sesquiterpènes sont présents simultanément lors d'une exposition à la lumière ou lors d'un traitement thermique (3, 18). Très peu de terpènes soufrés sont retrouvés dans les huiles essentielles du houblon distillées à 25°C contrairement à celles issues d'une distillation menée à 100°C.

Le soufre élémentaire provient essentiellement des solutions pulvérisées sur les plants de houblon dans un but phytosanitaire (traitement du mildiou, par exemple). Certains terpènes soufrés pourraient déjà être synthétisés lors du séchage du houblon (17). Actuellement, la pratique de vaporisation de soufre a été fortement réduite durant les dernières étapes de croissance du houblon.

Contrairement au caryophyllène et à l'humulène, le myrcène du houblon ne réagit pas facilement avec le soufre élémentaire. La réaction nécessite la présence d'un catalyseur (3). Le produit majeur de cette réaction est le 4-(4-méthylpent-3-ényl)-3,6-dihydro-1,2-dithiine, ou myrcènedisulfure.

Une fois formés, les terpènes soufrés, tels que le myrcènedisulfure, peuvent subir une ouverture de l'anneau épisulfure lors d'un traitement thermique (ébullition) ou suite à l'activité réductrice de la levure (fermentation ; 3). Cette réaction aboutit à la formation de thiols plus aromatiques encore (figure 2).

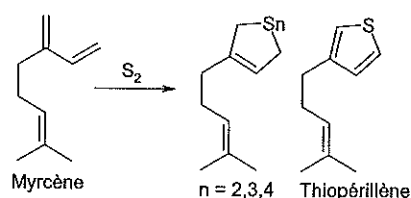


Figure 1: Voie de synthèse des terpènes soufrés.

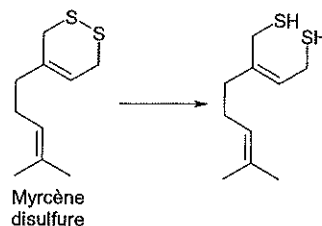
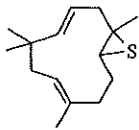
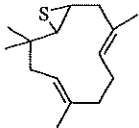
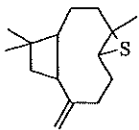
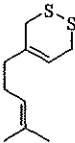
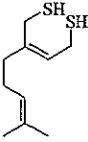
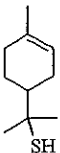
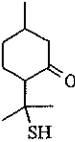


Figure 2: Formation de thiols par ouverture de l'anneau épisulfure.

Composé	Matrice	Odeur	Seuil de perception (milieu)	Concentration en ppm
4,5-Epithiohumulène 	Houblon, bière <sup>3,4</sup>	Moisi <sup>3</sup>	1,5 ppm (bière) <sup>3</sup>	-
1,2-Epithiohumulène 	Houblon, bière <sup>3,4</sup>	Moisi, carton, sulfureux <sup>3</sup>	0,2 ppm (bière) <sup>3</sup>	10 – 9 300 <sup>3</sup>
4,5-Epithiocaryophyllène 	Houblon, bière <sup>3,4</sup>	Moisi, astringent <sup>3</sup>	1,8 ppm (bière) <sup>3</sup>	10 – 3 360 <sup>3</sup>
Myrcènedisulfure 	Houblon, bière <sup>3,4</sup>	Herbeux <sup>3,4</sup>	0,01 ppm (bière) <sup>3,4</sup>	1 000 <sup>3</sup>
Myrcènedithiol 	Houblon, bière <sup>3</sup>	Solvant, soufré, caoutchouc <sup>3</sup>	-	-
p-Menth-1-ène-8-thiol 	Pamplemousse <sup>5-11</sup> Raisin <sup>12</sup>	(+)-(R) : fruité <sup>10</sup> pamplemousse <sup>5</sup> (-)-(S) : soufré <sup>5,10</sup> Pamplemousse <sup>6,8</sup> Citron vert <sup>10</sup>	(+)-(R) : 0,02 ppt (H <sub>2</sub> O) <sup>5</sup> (-)-(S) : 0,08 ppt (H <sub>2</sub> O) <sup>5</sup> 0,1 ppt (H <sub>2</sub> O) <sup>7,8</sup>	-
trans-Mercapto-8-p menthanone-3 <sup>7</sup> 	Buchu <sup>5,10,13,14</sup> Cassis <sup>17</sup>	1(S)-4(S) : fruit tropical, soufré, buchu <sup>5</sup> 1(R)-4(R) : fruit tropical, oignon <sup>5</sup> 1(R)-4(S) : gomme, thiol, brûlé, soufré <sup>5</sup> 1(S)-4(R) : fruité, cassis, fruit de la passion, fruit tropical <sup>5</sup> Cassis <sup>10,12,15</sup> Buchu, fruité, menthe <sup>10</sup>	-	-

**Tableau 1:** Occurrence, odeur, seuil de perception (dans différents milieux) et concentration (ppm) de terpènes soufrés dans les huiles essentielles de houblon.

Huile essentielle de houblon	Température de distillation, en °C	Concentration, en ppm	
		en 1,2-épi-thiohumulène	en épi-thiocaryophyllène
Commerciale A	100	< 10	< 10
Commerciale B	100	360	370
Bullion	100	350	290
Bullion	25	< 10	< 10
Wye Northdown	100	< 10	< 10
Wye Northdown	25	< 10	< 10
Goldings*	100	9 300	3 360
Goldings*	25	2 520	1 470
Fuggels	100	50	110
Wye Target	100	< 10	< 10

Tableau 2: Influence de la température de distillation sur la concentration (ppm) en terpènes soufrés dans les huiles essentielles de houblon (3).

\* = houblon contenant une grande quantité de soufre résiduelle (5 000 ppm)

## LES HETEROCYCLES SOUFRES

Parmi les hétérocycles soufrés rencontrés dans la bière, nous pouvons citer les thiazoles, les thiophènes et un thiirane.

De nombreux thiazoles jouent un rôle organoleptique non négligeable dans la bière (19-23). Les thiazoles les moins lipophiles sont caractérisés par une note de noisette, alors que les plus lipophiles se lient aux protéines olfactives (OBP) et exhalent un arôme de verdure (24). Les molécules de lipophilie intermédiaire présentent l'arôme de noisette ou celui de verdure en fonction de leur concentration. La géométrie tridimensionnelle est également un élément déterminant pour l'arôme de ces hétérocycles. Ainsi, parmi les molécules caractérisées par une note intense de verdure, aucune n'est substituée en position 2 (23). Leur seuil de perception est assez faible, de l'ordre du 3 à 120 ppt (tableau 3).

Cinq thiazoles ont été identifiés dans les malts spéciaux (caramels et toastés): le thiazole, le 4-méthylthiazole, le 2-éthyl-4-méthylthiazole, le 4-méthyl-5-vinylthiazole et le 2,4,5-triméthylthiazole (23). Pour une même malterie, la concentration de ces différents thiazoles est souvent proportionnelle à la coloration du malt (23). Pour une même coloration, elle dépend cependant aussi largement du protocole de maltage. La quantité de thiazoles retrouvés dans la bière est bien sûr fonction du type de malt utilisé (23). Un malt coloré, riche en thiazoles, peut cependant perdre la quasi totalité de ses thiazoles par évaporation en chaudière d'ébullition. Pour un malt pâle, moins riche initialement en thiazoles, une synthèse significative est généralement mesurable à l'ébullition.

Selon Mulders (1973, cité par 20), les thiazoles sont principalement produits par réaction entre la cystéine, ou la cystine, et un sucre. Les thiazoles pourraient néanmoins également provenir de la dégradation thermique de la cystéine seule (36).

Dans le premier cas de figure, la première étape de formation des acylthiazoles (figure 3) est la réaction d'un composé  $\alpha$ -dicarbonylé (pouvant provenir du sucre) et d'un acide aminé soufré (cystéine ou cystine). La réaction se déroule comme dans une dégradation de Strecker jusqu'à l'obtention d'une base de Schiff. Celle-ci subit alors un réarrangement suivi d'une attaque nucléophile du

groupement thiol. Une oxydation mène finalement à l'acylthiazole correspondant.

Les travaux de Vermeulen *et al.* (37) confirment que la cystéine se distingue nettement de l'homocystéine dans son mode de dégradation en présence de dicarbonylés (pas de synthèse significative de 2-mercaptoéthanal). La dégradation de Strecker traditionnelle de la cystéine a également été remise en question par Marchand *et al.* (38), en particulier à basse température et bas pH. Deux nouveaux intermédiaires, la *N*-(2-sulfanyléthyl)-2-oxopropanamide (SOPA) linéaire et cyclique, ont été proposés par ces auteurs pour expliquer la synthèse de 2-acétylthiazole et de 2-acétyl-2-thiazoline lors du vieillissement des vins (figure 3).

Très proche de ces composés, la 5-acétyl-2,3-dihydro-1,4-thiazine pourrait également être synthétisée au départ de cystéine et d'une dicétone (figure 4 ; 26). La réaction des deux précurseurs forme une énamine qui subit une décarboxylation. L'intermédiaire ainsi formé subit une cyclisation, par attaque nucléophile du groupement thiol sur le méthyl activé, pour former la 5-(2-hydroxyéthényl)-2,3,6-trihydro-1,4-thiazine. L'oxydation de ce dernier composé par une seconde molécule de diacétyle donne la 5-acétyl-2,3,5-trihydro-1,4-thiazine qui se stabilise sous la forme de 5-acétyl-2,3-dihydro-1,4-thiazine. Une réaction similaire impliquant la 2,3-pentanedione produit la 5-propionyl-2,3-dihydro-1,4-thiazine.

Deux dérivés thiophènes ont été identifiés dans la bière et/ou l'huile essentielle du houblon (16): le 3-méthylthiophène et le 3-(4-méthyl-3-pentényl)thiophène. Ceux-ci pourraient dériver de la cyclisation de mercaptocétones.

D'autres thiophènes peuvent être simplement formés par échange de l'atome d'oxygène du furanéol avec l'atome de soufre du sulfure d'hydrogène (29, 39 ; figure 5). La réaction thermique en solution aqueuse du sulfure d'hydrogène avec du furanéol produirait simultanément une dizaine de dérivés thiols de furanne/furanone ou de thiophène/thiophénone. De manière analogue, la réaction à chaud (130°C) du furanéol avec de la cystéine, du glutathion, du mélange alanine/sulfure de sodium ou du sulfure de sodium seul, mène aux 2,5-diméthyl-4-hydroxy-3(2H)-thiophénone, 2,5-diméthylthiophène et 3,5-diméthyl-1,2,3-trithiolane (39).

La présence d'un thiirane, le (1-méthyléthyl)thiirane, a été relevée par Olsen et al. (35) dans certaines bières caractérisées par une odeur désagréable d'oignon cuit. Selon ces auteurs, le (1-méthyléthyl)thiirane pourrait être formé par addition radicalaire d'acide éthanethioïque sur la double liaison du 3-méthyl-2-buténol (figure 6).

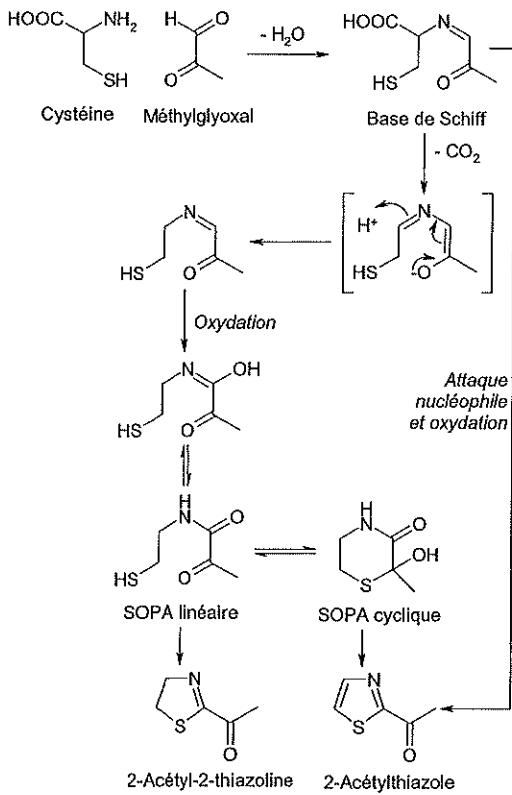


Figure 3: Voie de synthèse du 2-acétylthiazole et de la 2-acétyl-2-thiazoline à partir de cystéine et de méthylglyoxal, via la formation de *N*-(2-sulfanyléthyl)-2-oxopropanamide (SOPA) cyclique ou linéaire.

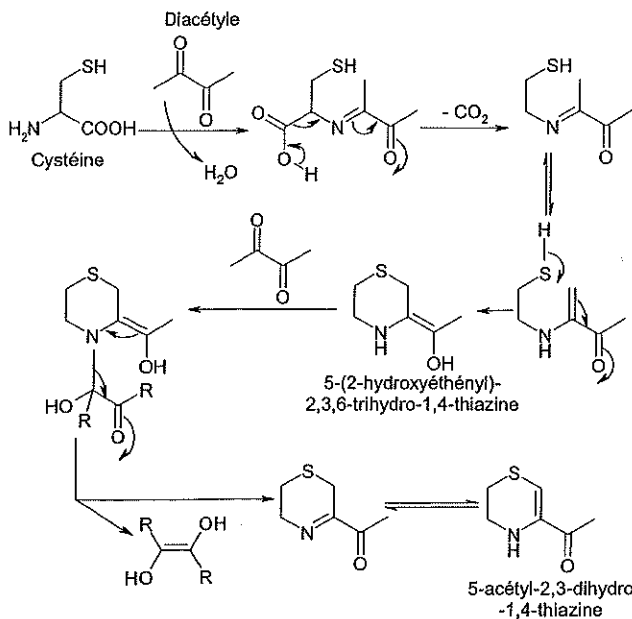


Figure 4: Formation d'une thiazine par réaction de cystéine et de diacétyle (d'après 26).

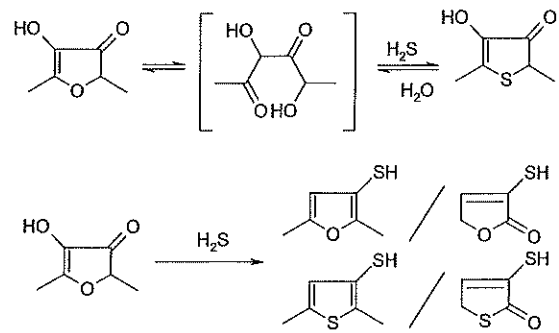


Figure 5: Formation de 4-hydroxy-2,5-diméthyl-3(2H)thiophénone, de thiophènes, thiophénones, furannes et furanones à partir de furanól et de sulfure d'hydrogène.

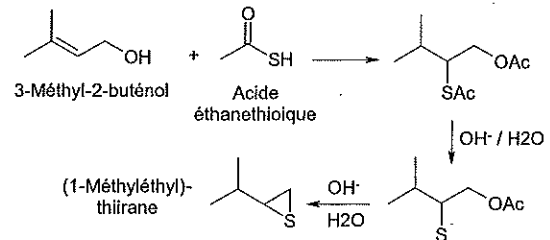

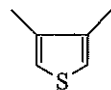
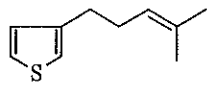
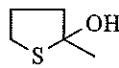
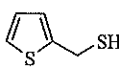

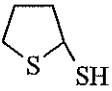
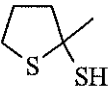
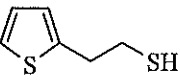
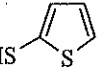
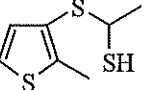
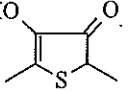



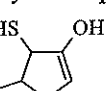
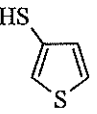
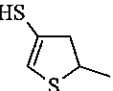
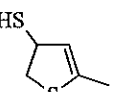
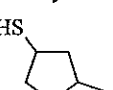
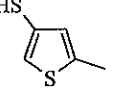
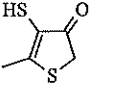

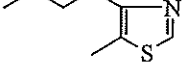
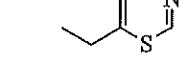
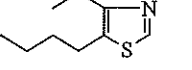
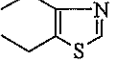



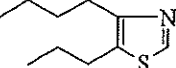
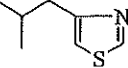

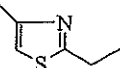
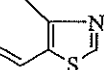


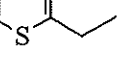
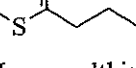
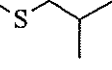
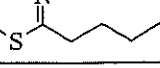
Figure 6: Voie de formation du 1-méthyléthylthiirane.

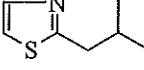
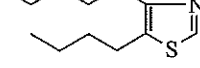
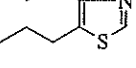
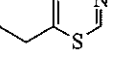
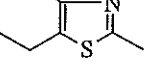
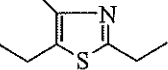

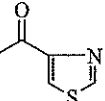
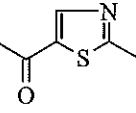
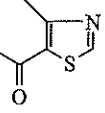
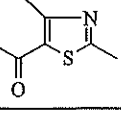
Tableau 3: Odeur et seuil de perception (dans différents milieux) d'hétérocycles soufrés.

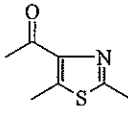


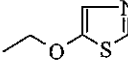
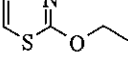
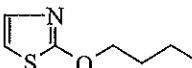
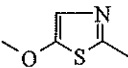
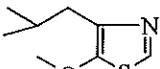
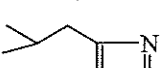
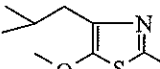
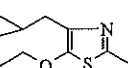

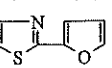
Composé	Odeur Seuil de perception (milieu)
3-Méthylthiophène <sup>16</sup> 	-
3,4-Diméthylthiophène 	1,3 ppb (H <sub>2</sub> O) <sup>12</sup>
3-(4-Méthyl-3-pentényl)thiophène <sup>16</sup> 	-
2-Méthyl-2-hydroxytétrathiophène 	Fruit tropical, fruité, soufré, viande, cassis <sup>25</sup>
2-Thiophénométhanthiols 	Grillé, rôti <sup>26</sup> 0,003 - 0,012 ppt (air) <sup>26</sup>
2-Méthyl-3-thiophénethiols 	PVC, métallique, charbon <sup>27</sup> Viande, soufré <sup>26</sup> Viande rôtie <sup>28,29,30</sup> 0,0032 - 0,0128 ppt (air) <sup>26</sup>

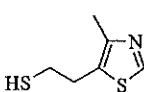

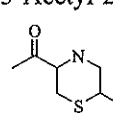

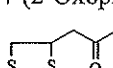
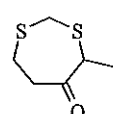
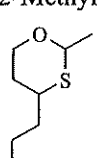
Composé	Odeur Seuil de perception (milieu)
2-Tétrahydrothiophénethiol 	Oignon, grillé, fruit tropical, viande, soufré <sup>31</sup>
2-Méthyl-2-tétrahydrothiophénethiol 	Fruit tropical, soufré, buchu, viande, cassis <sup>31</sup>
2-Thiophèneéthanethiol 	Brûlé, oignon <sup>20</sup>
2-Thiophénethiol 	Ail, soufré, fétide <sup>27</sup> Désagréable, caramel brûlé <sup>28</sup> Café <sup>20</sup>
1-(2-Méthyl-3-thiénylthio)éthanethiol 	Carotte, poireau, viande, levure, oignon <sup>30</sup> < 50 ppt (H <sub>2</sub> O) <sup>30</sup>
4-Hydroxy-2,5-diméthyl-3(2H)-thiophénone 	Grillé, caramel <sup>32</sup>
3-Mercapto-2-méthyl-2,3-dihydrothiophène 	Viande rôtie, doux <sup>29</sup>
3-Mercapto-2-méthyl-4,5-dihydrothiophène 	Viande <sup>29</sup>
3-Mercapto-2-méthyl-tétrahydrothiophène 	Viande <sup>29</sup>
3-Mercapto-4-hydroxy-2-méthyl-2,3-dihydrothiophène 	Viande, agréable, phénol <sup>29</sup>

Composé	Odeur Seuil de perception (milieu)
3-Thiophénethiol 	Viande <sup>31</sup>
4-Mercapto-2-méthyl-2,3-dihydrothiophène 	Gomme, viande <sup>29</sup>
4-Mercapto-2-méthyl-4,5-dihydrothiophène 	Viande rôtie <sup>29</sup>
4-Mercapto-2-méthyl-tétrahydrothiophène 	Viande <sup>29</sup>
4-Mercapto-2-méthylthiophène 	Gomme <sup>29</sup>
4-Mercapto-5-méthyl-3-dihydrothiophénone 	Noisette <sup>29</sup>
Thiazole 	Noisette <sup>20,33</sup> 23 ppm (H <sub>2</sub> O) <sup>20,33</sup>
4-Butyl-5-méthylthiazole 	Poivron vert <sup>33</sup> 10 ppt (H <sub>2</sub> O) <sup>33</sup>
4-Butyl-5-éthylthiazole 	Poivron vert <sup>33</sup> 20 ppt (H <sub>2</sub> O) <sup>33</sup>
4-Ethyl-5-butylthiazole 	Poivron vert <sup>33</sup> 120 ppt (H <sub>2</sub> O) <sup>33</sup>
4,5-Diéthylthiazole 	5,1 ppb (H <sub>2</sub> O) <sup>33</sup>

Composé	Odeur Seuil de perception (milieu)
4,5-Diméthylthiazole 	Noisette <sup>33</sup> 470 ppb (H <sub>2</sub> O) <sup>33</sup>
4-Butyl-5-propylthiazole 	Poivron vert <sup>33</sup> 3 ppt (H <sub>2</sub> O) <sup>33</sup>
4-Isobutylthiazole 	Vert <sup>33</sup> 3,5 ppb (H <sub>2</sub> O) <sup>33</sup>
4-Méthylthiazole <sup>23</sup> 	Noisette <sup>20</sup>
2-Ethyl-4-méthylthiazole <sup>23</sup> 	-
4-Méthyl-5-vinylthiazole <sup>23</sup> 	Graisse, rôti, noisette, pop-corn, cacao, cacahuète grillée, pain rôti <sup>34</sup>
2,4,5-Triméthylthiazole 	Noisette, cacao, vert <sup>23</sup>
2-Méthylthiazole 	Végétal <sup>20</sup>
2-Ethylthiazole 	Noisette, vert <sup>20</sup>
2-Propylthiazole 	Noisette, vert <sup>20</sup>
2-Isopropylthiazole 	Végétal <sup>20</sup>
2-Butylthiazole 	Vert, herbe <sup>20</sup>

Composé	Odeur Seuil de perception (milieu)
2-Isobutylthiazole 	Tomate verte <sup>20</sup> 2 ppb (jus de tomate) <sup>20</sup>
4-Pentyl-5-butylthiazole 	190 ppt (H <sub>2</sub> O) <sup>33</sup>
4-Ethyl-5-propylthiazole 	Poivron vert <sup>33</sup> 60 ppt (H <sub>2</sub> O) <sup>33</sup>
4-Méthyl-5-éthylthiazole 	Noisette, vert <sup>20</sup>
5-Ethyl-2,4-diméthylthiazole 	Noisette, rôti, viande <sup>20</sup>
2,5-Diéthyl-4-méthylthiazole 	Noisette, vert <sup>20</sup>
2-Acéthylthiazole 	Noisette, céréale, pop-corn <sup>20</sup> Grillé <sup>32</sup>
4-Acéthylthiazole 	Noisette, céréale <sup>20</sup>
5-Acéthyl-2-méthylthiazole 	Café <sup>20</sup>
5-Acéthyl-4-méthylthiazole 	Rôti, noisette <sup>20</sup>
5-Acéthyl-2,4-diméthylthiazole 	Noisette, rôti, viande <sup>20</sup>

Composé	Odeur Seuil de perception (milieu)
4-Acétyl-2,5-diméthylthiazole 	Rôti, viande <sup>20</sup>
2-Méthoxythiazole 	Rôti <sup>20</sup>
5-Méthoxythiazole 	Rôti, viande, oignon <sup>20</sup>
5-Éthoxythiazole 	Oignon cuit <sup>20</sup>
2-Éthoxythiazole 	Noisette, brûlé <sup>20</sup>
2-Butoxythiazole 	Végétal <sup>20</sup>
5-Méthoxy-2-méthylthiazole 	Végétal, soufré <sup>20</sup>
4-Isobutyl-5-méthoxythiazole 	Poivron vert <sup>20</sup>
4-Isobutyl-5-éthoxythiazole 	Pomme de terre, concombre <sup>20</sup>
4-Isobutyl-5-méthoxy-2- méthylthiazole 	Végétal <sup>20</sup>
4-Isobutyl-5-éthoxy-2-méthylthiazole 	Végétal, oignon <sup>20</sup>
Benzothiazole 	Vert, caoutchouc <sup>20</sup>
2-(2-Furyl)thiazole 	Acre <sup>20</sup>

Composé	Odeur Seuil de perception (milieu)
5-(2-Mercaptoéthyl)-4- méthylthiazole 	Fruit tropical, thiamine, soufré, métallique <sup>25</sup>
2-Acétyl-2-thiazoline 	Grillé, pomme de terre <sup>32</sup>
5-Acétyl-2,3-dihydro-1,4-thiazine 	20 – 80 ppt (air) <sup>26</sup>
(1-Méthyléthyl)thiirane 	Oignon cuit <sup>35</sup>
4-(2-Oxopropyl)-1,3-dithiolane 	Chou, soufré, légumes <sup>25</sup>
4-Méthyl-1,3-dithiépán-5-one 	Viande, champignon, doux, métallique <sup>25</sup>
2-Méthyl-4-propyl-1,3-oxathiane 	Soufré, fruit tropical, herbe, mangue, fruit de la passion, goyave <sup>34</sup>

## BIBLIOGRAPHIE

- GIJS L., VERMEULEN C., COLLIN S., 2003. *Importance et voies de formation des arômes soufrés de la bière. 1. Les sulfures et les polysulfures.* Cerevisia, 28(1), 37-46.
- GIJS L., COLLIN S., 2003. *Importance et voies de formation des arômes soufrés de la bière. 2. Les thioesters et les dérivés alkylthio.* Cerevisia, 28(2), 59-67.
- PEPPARD T.I., LAWS D.R.J., 1979. *Hop derived sulphur compounds and their effect on beer flavour.* European Brewing Convention, Proceedings of the 17th Congress, Berlin, 91-104.
- LERMUSIEAU G., COLLIN S., 2003. *A review: Volatile sulphur compounds in hops and residual concentrations in beer.* Journal of the American Society of Brewing Chemists, in press.
- BOELEN S.M.H., VAN GEMERT L.J., 1993. *Volatil character-impact sulfur compounds and their sensory properties.* Perfumer & Flavorist, 18, 29-39.

6. BUETTNER A., SCHIEBERLE P., 1999. *Characterization of the most odor-active volatiles in fresh, hand-squeezed juice of grapefruit (Citrus paradisi Macfayden)*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47, 5189-5193.
7. DARRIET P., TOMINAGA T., LAVIGNE V., BOIDRON J.N., DUBOURDIEU D., 1995. *Identification of a powerful aromatic component of Vitis vinifera L. Sauvignon wines: 4-mercapto-4-methylpentan-2-one*. Flavour and Fragrance Journal, 10, 385-392.
8. DEMOLE E., ENGGIST P., OHLOFF G., 1982. *1-p-Menthene-8-thiol: a powerful flavor impact constituent of grapefruit juice (Citrus paradisi MacFayden)*. Helvetica Chimica Acta, 65, 1785-1794.
9. MUSSINAN C.J., KEELAN M.E., 1994. *Sulfur compounds in foods*. ACS Symposium Series.
10. POLAK E., FETISON G., FOMBON A.-M., SKALLI A., 1988. *Structure-odor relationships for «catty»-smelling mercapto compounds in humans*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 36, 355-359.
11. MORTON I.D., MAC LEOD A.J., 1986. *Food flavours. Part B. The flavours of beverages*. In Developments in food science 3B, Elsevier Science Publishers, Pays-Bas.
12. GORA J., BRUD W., 1983. *Progress in synthesis of sensory important trace components of essential oils and natural flavours*. Nahrung, 27(5), 413-428.
13. LAMPARSKY D., SCHUDEL P., 1971. *p-Menthane-8-thiol-3-one, a new component of buchu leaf oil*. Tetrahedron Letter, 36, 3323-3326.
14. SUNDT F., WILLHALM B., CHAPPAZ R., OHLOFF G., 1971. *Das organoleptische prinzip von cassis-flavor in buccublätterol.*, Helvetica Chimica Acta, 54, 1801-1805.
15. MAGA J.A., 1976. *The role of sulfur compounds in food flavor. Part III: Thiols*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, January, 147-192.
16. SUGGETT A., MOIR M., SEATON J.C., 1979. *The role of sulphur compounds in hop flavour*. European Brewing Convention, Proceedings of the 17th Congress, Berlin, 79-89.
17. SEATON J.C., MOIR M., 1987. *Sulphur compounds and their impact on beer flavour*. European Brewing Convention Monography XIII, 130-145.
18. PEPPARD T.I., 1978. *Dimethyltrisulphide, its mechanism of formation in hop oil and effect on beer flavour*. Journal of the Institute of Brewing, 84, 337-340.
19. MAGA J.A., SIZER C.E., 1973. *Pyrazines in foods. A review*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 21, 22-30.
20. MAGA J.A., 1975. *The role of sulfur compounds in food flavor. Part I: Thiazoles*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, July, 153-176.
21. GALLOIS A., 1984. *Les pyrazines dans les aliments*. Sciences des Aliments, 4, 145-166.
22. SHIBAMOTO T., 1986. *Odor threshold of some pyrazines*. Journal of Food Science, 51, 1098-1099.
23. HERENT M.F., 1998. *Propriétés sensorielles et physico-chimiques et voies de formation des hétérocycles azotés de la bière*. Thèse UCL.
24. HERENT M.F., COLLIN S., PELOSI P., 1995. *Affinities of nutty and green-smelling pyrazines and thiazoles to odorant-binding proteins, in relation with their lipophilicity*. Chemical-Senses, 20 (6), 601-608.
25. GUNTERT M., BRUNING J., EMBERGER R., HOPP R., KOPSEL M., SURBURG H., WERKHOFF P., 1992. *Thermally degraded thiamin. A potent source of interesting flavor compounds*. In Flavor Precursors, ACS Symposium series, Chapter 11.
26. HOFMANN T., SCHIEBERLE P., 1995. *Evaluation of the key odorants in a thermally treated solution of ribose and cysteine by aroma extract dilution techniques*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43, 2187-2194.
27. FARMER L.J., MOTTRAM D.S., WHITFIELD F.B., 1989. *Volatile compounds produced in Maillard reactions involving cysteine, ribose and phospholipid*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 49, 347-368.
28. MAGA J.A., 1976. *The role of sulfur compounds in food flavor. Part III: Thiols*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, January, 147-192.
29. VAN DEN OUWELAND G.A.M., PEER H.G., 1975. *Components contributing to beef flavor. Volatile compounds produced by the reaction of 4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone and its thio analog with hydrogen*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 23 (3), 501-505.
30. WERKHOFF P., BRUNING J., EMBERGER R., GUNTERT M., KOPSEL M. KHUN W., SURBURG H., 1990. *Isolation and characterization of volatile sulfur-containing meat flavor components in model systems*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38, 777-791.
31. GUNTERT M., BRUNING J., EMBERGER R., KOPSEL M., KUHN W., THIELMANN T., WERKHOFF P., 1990. *Identification and formation of some selected sulfur-containing flavor compounds in various meat model systems*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38, 2027-2041.
32. MUNCH P., HOFMANN T., SCHIEBERLE P., 1997. *Comparison of key odorants generated by thermal treatment of commercial and self-prepared yeast extracts: influence of the amino acid composition on odorants formation*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, 1338-1344.
33. BUTTERY R.G., GUADAGNI D.G., LUNDIN R.E., 1976. *Some 4,5-dialkylthiazoles with potent bell-pepper like aromas*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 24, 1-3.
34. WERKHOFF P., GUNTERT M., KRAMMER G., SOMMER H., KAULEN J., 1998. *Vacuum headspace method in aroma research: flavor chemistry of Yellow Passion Fruits*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 1076-1093.



35. OLSEN A., CHRISTENSEN B.W., MADSEN J.O., **1988**. *Onion-like off-flavour in beer: isolation and identification of the culprits*. Carlsberg Research Communications, 53, 1-9.
36. SHU C.K., HAGEDORN M.L., MOOKHERJEE B.D., HO C.T., **1985**. *Volatile Components of the Thermal Degradation of Cystine in Water*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 33, 438-442.
37. VERMEULEN C., COLLIN S., **2002**, *Synthesis and sensorial properties of mercaptoaldehydes*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50, 5654-5659.
38. MARCHAND S., DE REVEL G., VERCAUTEREN J., BERTRAND A., **2002**. *Possible mechanism for involvement of cysteine in aroma production in wine*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50, 6160-6164.
39. ZHENG Y., BROWN S., LEDIG W.O., MUSSINAN C., HO C.T., **1997**. *Formation of sulfur-containing flavor compounds from reactions of furaneol and cysteine, glutathione, hydrogen sulfide, and alanine/hydrogen sulfide*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, 894-897.