

## Review

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

## 2. Les thioesters et les dérivés alkylthio

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 second volet est plus spécifiquement dédié à l'occurrence et aux voies de formation des thioesters et des dérivés possédant un groupement alkylthio.

*Cerevisia*, 28(2), 2003

### INTRODUCTION

Les composés soufrés, constituants naturels de la bière, peuvent influencer de façon non négligeable le profil aromatique de celle-ci. Afin de mieux contrôler la production de ces arômes lors du processus brassicole, le brasseur doit avoir en sa possession le plus de données possibles quant à leurs voies de synthèse. C'est pourquoi, notre revue bibliographique reprend les caractéristiques organoleptiques (odeurs et seuils de perception) et les voies de synthèse de deux familles d'arômes soufrés, les thioesters et les dérivés alkylthio.

### LES THIOESTERS

Parmi les thioesters identifiés dans la bière, le *S*-méthylthioacétate et le *S*-éthylthioacétate sont les seuls thioesters dont la concentration est supérieure à 1 ppb (tableau 1). La concentration en *S*-méthylthioacétate est deux à trois fois plus élevée dans les bières lager que dans les bières ale (1).

D'autres thioesters ont été identifiés dans l'huile essentielle du houblon : le *S*-méthylthiobutanoate, le *S*-méthyl-3-méthylthiobutanoate, le *S*-méthylthiopentanoate, le *S*-méthyl-2-méthylthiopentanoate, le *S*-méthylthiohexanoate et le *S*-méthylthioheptanoate (2). Les concentrations en thioesters rencontrées dans l'huile essentielle d'un houblon dépendent fortement de la région de culture, des conditions de culture et de l'histoire de ce houblon, plus que de sa variété (2, 3).

La période du processus de fabrication de la bière à laquelle est ajouté le houblon est déterminante pour le profil des thioesters dans la bière finie (2). Si le houblon est ajouté au cours de la garde, les thioesters ne peuvent plus être dégradés en fermentation de sorte qu'ils acquièrent un rôle organoleptique significatif. Le *S*-

méthylthiohexanoate est alors particulièrement actif. Si le houblon est ajouté en fin d'ébullition, le *S*-méthylthiobutanoate semble être le thioester dominant sur le plan organoleptique.

Dans l'huile essentielle du houblon, on trouve également des *S*-méthylthiométhylthioesters (3) : les *S*-méthylthio-2-méthylthiopropionate, -2-méthylthiobutanoate, -3-méthylthiobutanoate et -4-méthylthiopentanoate, ainsi que le *S*-méthylthiométhylthiohexanoate. Ces composés apportent une odeur d'ail et d'oignon, ainsi que de l'astringence.

Khan et al. (4) et Berger et al. (5) ont récemment synthétisé 11 thioesters par chimie combinatoire. Le *S*-méthyl-3-méthylthiobutanoate, également synthétisé dans le cadre de travaux réalisés au laboratoire, a été décrit par un arôme typique de houblon.

A l'instar des esters, les thioesters seraient formés par réaction des thiols correspondants avec l'acylcoenzyme A (11). Le taux de formation des thioesters est proportionnel à la concentration en thiols (figure 1). Ainsi, la méthionine est le précurseur indirect des méthylthioesters de la bière puisqu'elle est métabolisée, ou dégradée, chimiquement en méthanethiol pour être ensuite acétylée par la levure en méthylthioacétate (1).

La production de thioesters par les microorganismes utilisés pour l'affinage du fromage fait l'objet d'un vif intérêt. Une étude menée sur *Geotrichum candidum* montre que les huit souches étudiées produisent de grandes quantités de méthanethiol et de diméthyltrisulfure, tandis que seules quatre souches d'entre elles produisent du méthylthioacétate (12). La synthèse du méthylthioacétate dans les fromages serait contrôlée par deux microorganismes plutôt qu'un seul : le premier (*Brevibacterium linens*) produisant du méthanethiol, précurseur utilisé par le second (microcoques) pour produire le méthylthioacétate (13). Cette hypothèse est confortée par le fait qu'aucun composé soufré n'est produit lorsque les microcoques sont cultivés seuls. Une production de méthylthioacétate est par contre observée lorsque le milieu est enrichi en méthanethiol. Les mécanismes exacts mis en jeu font l'objet de diverses études.

### LES DERIVES ALKYLTHIO

Les composés comprenant un groupement alkylthio se rencontrent dans de nombreux fruits (fruit de la passion, raisin), le fromage, le vin, mais aussi la bière. Pour la

plupart, ils possèdent un seuil de perception assez élevé (tableau 2).

La 3-méthylthiopropylamine a été identifiée dans la bière (Schreier et al., 1976, cité par 14).

Plus récemment, le 3-méthylthiopropionaldéhyde (méthional) a été identifié par Perpète et al. (15) comme responsable de l'arôme de moût des bières sans alcool. Son seuil de perception, proche de 250 ppb dans une bière classique, s'est avéré beaucoup plus faible en l'absence d'éthanol (inférieur à 0,1 ppb ; 16, 17).

Une première voie de synthèse du méthional fait intervenir la méthionine et les produits de dégradation des sucres.

Plusieurs auteurs ont pourtant mis en évidence le méthaneéthiol comme étant le produit principal de la dégradation de Strecker de la méthionine (18-20). Cette dégradation aboutit en fait à la formation de méthional (figure 2) qui se dégrade thermiquement en méthaneéthiol et acroléine. Pour cette dernière étape, Pryor et al. (21) ont également proposé un mécanisme radicalaire (cf. paragraphe suivant). Selon différents auteurs (22,23), la dégradation de la méthionine est favorisée par un pH basique et augmente avec le temps. Après 60 minutes de réaction, la production de méthional semble amoindrie à pH plus élevé (figure 3a), contrairement à la production de thiol qui est favorisée par une augmentation de pH (figure 3b ; suivi du diméthylsulfure formé à partir du méthaneéthiol). En réalité, l'efficacité de la dégradation de la méthionine décline, à l'inverse de la dégradation du méthional qui se poursuit et s'intensifie même à pH basique.

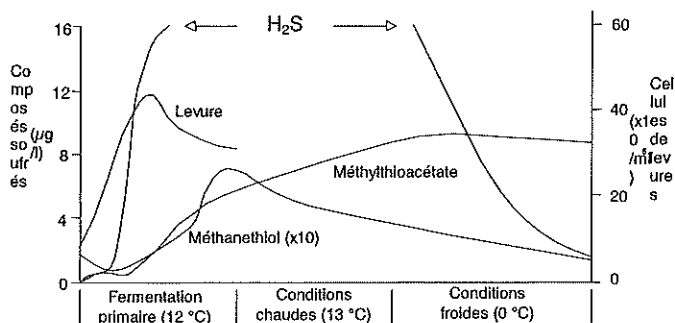


Figure 1: Evolution des concentrations en thiols et thioesters au cours de la fermentation (d'après 11).

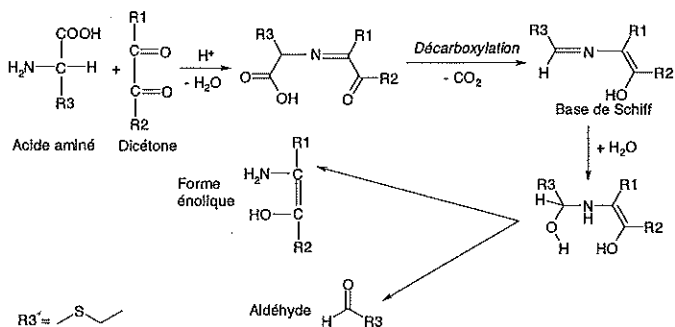

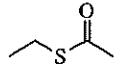
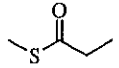
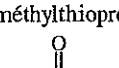
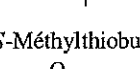
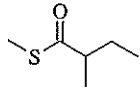
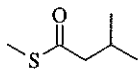
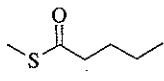
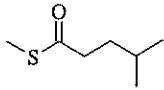
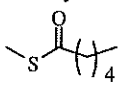
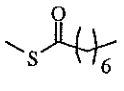
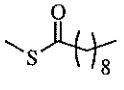
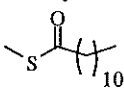
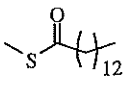
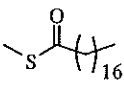
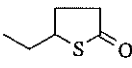
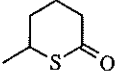
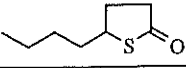
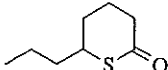
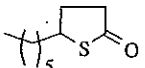
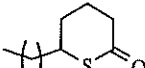
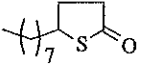
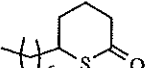


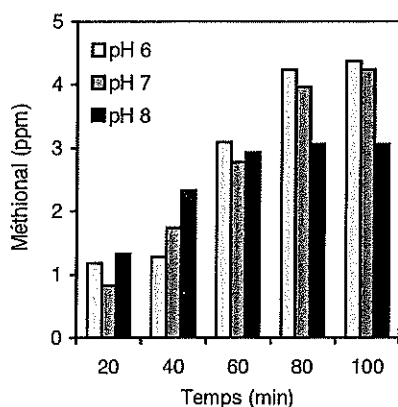
Figure 2: Formation de méthional par dégradation de Strecker de la méthionine.

Tableau 1: Odeur, seuil de perception en ppb (dans différents milieux), BE-GC-LOADS (Best Estimated-GC-Lower Amounts Detected by Sniffing ; 5) et concentration dans la bière en ppb de thioesters.

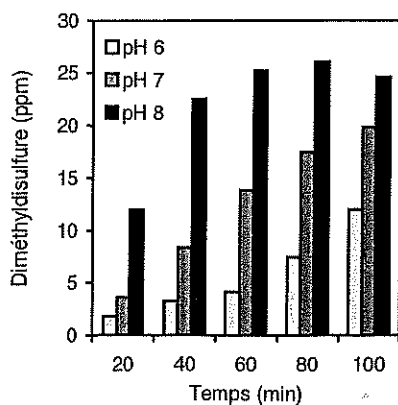
Composé	Odeur	Seuil de perception (milieu) BE-GC-LOADS <sup>5</sup>	Concentration dans la bière en ppb
S-Méthylthioacétate 	Fromage, légumes cuits <sup>7</sup> Chou <sup>5</sup>	> 100 ppb (bière) <sup>8</sup> 300 ppb <sup>7</sup> 23 ng <sup>5</sup>	3 (ale) - 8 (lager) <sup>8</sup> 6 - 25 <sup>7</sup>
S-Ethylthioacétate 	-	0,8 - 3,5 <sup>7</sup> 14 ng <sup>10</sup>	40 <sup>7</sup>
S-Méthylthiopropionate 	Camembert <sup>5</sup>	4 ng <sup>5</sup>	-
S-Méthyl-2-méthylthiopropionate 	Légumes cuits <sup>3,6</sup> Fromage, ester <sup>3</sup>	5 (bière non houblonnée) <sup>2</sup> 10 (bière) <sup>8</sup> 40 <sup>6</sup>	< 0,1 <sup>8</sup>
S-Méthylthiobutanoate 	Herve, munster <sup>5</sup>	10 ng <sup>5</sup>	-

Composé	Odeur	Seuil de perception (milieu) <i>BE-GC-LOADS</i>	Concentration dans la bière en ppb
S-Méthyl-2-méthylthiobutanoate 	Légumes cuits, savon, graisse <sup>6</sup>	1 <sup>6</sup> 1 (bière non houblonnée) <sup>2</sup> 2,5 (bière) <sup>8</sup> 11 ng <sup>10</sup>	<0,1 <sup>8</sup>
S-Méthyl-3-méthylthiobutanoate 	Fromage, légumes cuits, ester <sup>3</sup>	50 (bière non houblonnée) <sup>2</sup> 9,5 ng <sup>10</sup>	-
S-Méthylthiopentanoate 	Fromage <sup>5</sup>	10 (bière non houblonnée) <sup>2</sup> 17 ng <sup>5</sup>	-
S-Méthyl-4-méthylthiopentanoate 	Légumes cuits, aigre <sup>6</sup>	15 <sup>6</sup>	-
S-Méthylthiohexanoate 	Légumes cuits, savon, graisse <sup>3,6</sup> Fleuri, ananas <sup>5</sup>	1 <sup>6</sup> 1 (bière non houblonnée) <sup>2</sup> 1,5 <sup>8</sup> 21 ng <sup>5</sup> 12 ng <sup>5</sup>	<0,1 <sup>8</sup>
S-Méthylthiooctanoate 	Rance, fromage, chou cuit <sup>5</sup>	19 ng <sup>5</sup>	-
S-Méthylthiodécanoate 	Rance, chou <sup>5</sup>	5 ng <sup>5</sup>	-
S-Méthylthiododécanoate 	Chou-fleur, irritant <sup>5</sup>	32 ng <sup>5</sup>	-
S-Méthylthiotétradécanoate 	Rance, fromage, chou <sup>5</sup>	80 ng <sup>5</sup>	-
S-Méthylthiooctadécanoate 	Peinture, brûlé <sup>5</sup>	0,011 (air) <sup>9</sup>	-
γ-Hexathiolactone 	Doux, soufré, brûlé <sup>9</sup>	0,022 (air) <sup>9</sup>	-
δ-Hexathiolactone 	Fruité, pétrole, soufré <sup>9</sup>	0,0003 (air) <sup>9</sup>	-
γ-Octathiolactone 	Champignon, doux, noix de coco, soufré <sup>9</sup>		-

Composé	Odeur	Seuil de perception (milieu) <i>BE-GC-LOADS</i>	Concentration dans la bière en ppb
$\delta$ -Octathiolactone 	Noix de coco, vert, fruit tropical <sup>9</sup>	0,0007 (air) <sup>9</sup>	-
$\gamma$ -Décathiolactone 	Fruité, graisse, rance <sup>9</sup>	0,003 (air) <sup>9</sup> 47 (H <sub>2</sub> O) <sup>9</sup>	-
$\delta$ -Décathiolactone 	Fruit tropical, savon <sup>9</sup>	0,0007 (air) <sup>9</sup> 6 (H <sub>2</sub> O) <sup>9</sup>	-
$\gamma$ -Dodécathiolactone 	Fruité, savon <sup>9</sup>	0,022 (air) <sup>9</sup>	-
$\delta$ -Dodécathiolactone 	Doux, savon, abricot <sup>9</sup>	0,005 (air) <sup>9</sup>	-



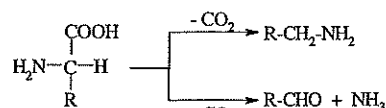
a



b

**Figure 3:** Influence du temps et du pH sur la concentration en méthional (a) et en diméthylsulfure (b) produits au départ de méthionine (d'après 22).

A des températures très élevées (180 à 200 °C), en présence ou non de sucres réducteurs, la méthionine peut encore se dégrader par une autre voie que celle suggérée par Strecker, celle de Shigematsu (24), conduisant à l'amine par décarboxylation ou à l'aldéhyde de Strecker par décarboxylation et déamination (figure 4). La nature des produits formés est influencée par le type de sucre en présence. Ainsi, et contrairement à Yu et *al.* (25), De Rijke et *al.* (24) démontrent que le méthional est principalement formé en présence de fructose et le méthionol, en présence de glucose. Le temps de traitement thermique quatre fois plus long appliqué par Yu et collaborateurs (25) a probablement permis une oxydation du méthionol, d'abord produit, en méthional, expliquant ces résultats contradictoires.



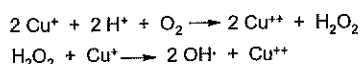
**Figure 4:** Synthèse d'une amine ou d'un aldéhyde, au départ d'un acide aminé, par la voie de Shigematsu (24).

A l'instar de la méthionine, la méthionine sulfoxyde peut également être transformée en méthional sulfoxyde. Une petite partie de ce dernier est réduite en méthional tandis que la majeure partie est dégradée en méthanethiol (25).

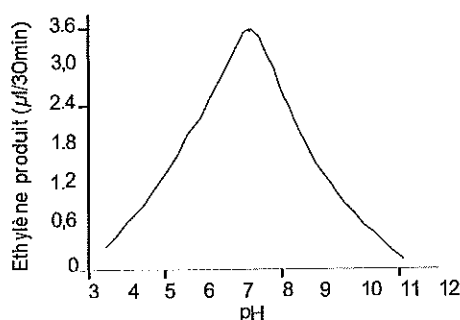
En présence d'acide ascorbique et de cuivre II, la méthionine peut se dégrader en éthylène, en passant par le méthional (26). Parmi les autres produits de dégradation, on retrouve également le méthanethiol et le diméthylsulfure. Le véritable catalyseur de la réaction est le cuivre I, l'acide ascorbique servant uniquement de réducteur pour convertir le cuivre II en sa forme active. Le cuivre I peut agir selon deux voies : d'une part, il

complexe le soufre de la méthionine, facilitant ainsi la rupture du lien C-S, et, d'autre part, il permet, par les réactions de Fenton, la formation de radicaux hydroxyles à partir de peroxyde d'hydrogène, lui-même issu de la réaction de l'oxygène et du cuivre I (figure 5). Comme l'indique la figure 6, la réaction est favorisée à un pH de 7. Pryor et *al.* (21) ont plus particulièrement étudié la formation d'éthylène à partir de méthional en mettant celui-ci en présence de divers peroxydes et de fer II pendant une heure, à 40 °C. Pour cette réaction, ils proposent le mécanisme radicalaire suivant (figure 7) :

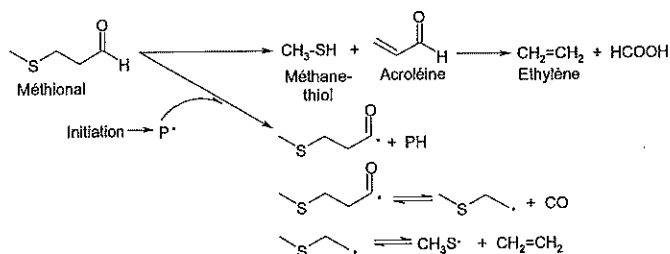
1. Initiation : formation d'un radical ;
2. Propagation : extraction de l'hydrogène aldéhydique ;  
perte d'un oxyde de carbone ;  
formation d'éthylène ;
3. Terminaison : formation de diméthyldisulfure.



**Figure 5:** Participation du cuivre I à la production de radicaux hydroxyles par les réactions de Fenton.



**Figure 6:** Influence du pH sur la production d'éthylène à partir de méthionine, en milieu modèle (d'après 26).

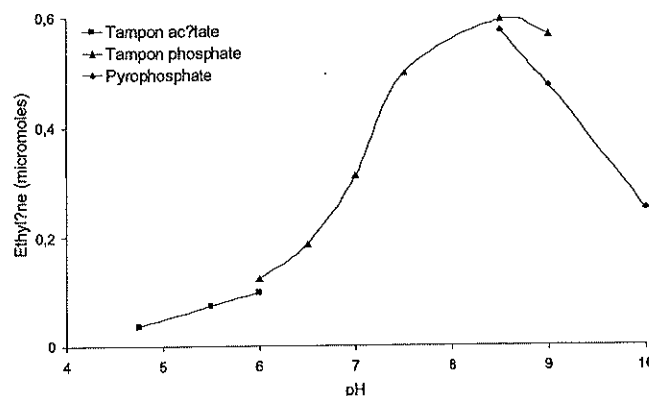


**Figure 7:** Formation d'éthylène et de méthanthiol par dégradation radicalaire du méthional.

A température ambiante et en présence de fer II ou III ou de manganèse II avec du métabisulfite, la méthionine se dégrade aussi en méthanthiol (27). Dans une première étape, le fer catalyse la décarboxylation/déamination de la méthionine en méthional. Ensuite, le méthional est dégradé par le fer et le métabisulfite en méthanthiol. A nouveau, on peut supposer que le fer sert principalement à produire les radicaux hydroxyles initiant la réaction radicalaire. Les sulfites, quant à eux, pourraient protéger le méthional de son oxydation en acide 3-méthylthiopropionique. C'est probablement pour cette raison que le pH optimal de la réaction est cette fois de 3. L'ascorbate et le peroxyde d'hydrogène, pris séparément, inhibent ici la réaction.

Enfin, plusieurs auteurs ont démontré que la présence de riboflavine et de lumière favoriserait la dégradation de

la méthionine en méthanthiol (27, 28). Patton (29) et Allen et *al.* (30) ont ainsi montré que la méthionine, en présence de riboflavine et de lumière, conduit à la formation du goût de lumière du lait. Le composé responsable de cet arôme est le méthional. Lors d'une exposition prolongée, il peut lui-même former du méthanthiol. La présence d'oxygène dans le milieu a un effet inhibiteur sur la réaction, probablement par sa capacité à oxyder la méthionine en méthionine sulfoxyde. L'ajout d'ions métalliques inhibe la réaction plus ou moins fortement en fonction de l'ion ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ...). La vitesse de la réaction est directement proportionnelle à la concentration en méthionine et riboflavine. Le pH optimal est de 8,5 (figure 8).



**Figure 8:** Influence du pH de différents milieux modèles sur la production d'éthylène en présence de lumière (d'après 31).

Yang et *al.* (31) ont proposé un mécanisme de dégradation de la méthionine en présence de FMN et de lumière. Celui-ci comprend cinq grandes étapes (figure 9) :

1. la FMN est activée par la lumière (état triplet) ;
2. un électron du soufre est transféré de la méthionine à la FMN photoactivée ;
3. le radical ainsi produit est décarboxylé, puis déaminé pour donner le méthional ;
4. un électron du soufre est transféré du méthional à la FMN photoactivée ;
5. le radical ainsi formé est décomposé, par attaque nucléophile du groupement hydroxyle, en acide formique, éthylène et méthanthiol.

La levure est également capable de former du méthional à partir de méthionine par le mécanisme de Ehrlich (figure 10 ; 14, 32). L'acide aminé est transformé en cétoacide qui est décarboxylé en aldéhyde. L'aldéhyde est ensuite réduit enzymatiquement en alcool. Perpète et *al.* (16) ont récemment montré que l'enzyme NADPH-dépendante impliquée dans cette dernière étape était identique, chez *Saccharomyces cerevisiae*, à celle réduisant les aldéhydes branchés du moût tels que le 3-méthylbutanal et le 2-méthylbutanal. Des différences importantes de taille et de nombre distinguent néanmoins les différentes souches brassicoles.

Notons que dans les cellules humaines, le méthional peut encore être produit à partir de l'acide 4-méthylthio-2-oxobutanoïque, précurseur de la méthionine. Cette voie de synthèse de la méthionine est une «salvage pathway» qui est inhibée lorsque la méthionine se trouve en quantité suffisante. Le précurseur, l'acide 4-méthylthio-2-

oxobutanoïque, s'accumulant, il subit une décarboxylation menant méthional. Lui-même peut alors être hydrogéné, en présence de NADH, en méthionol (33).

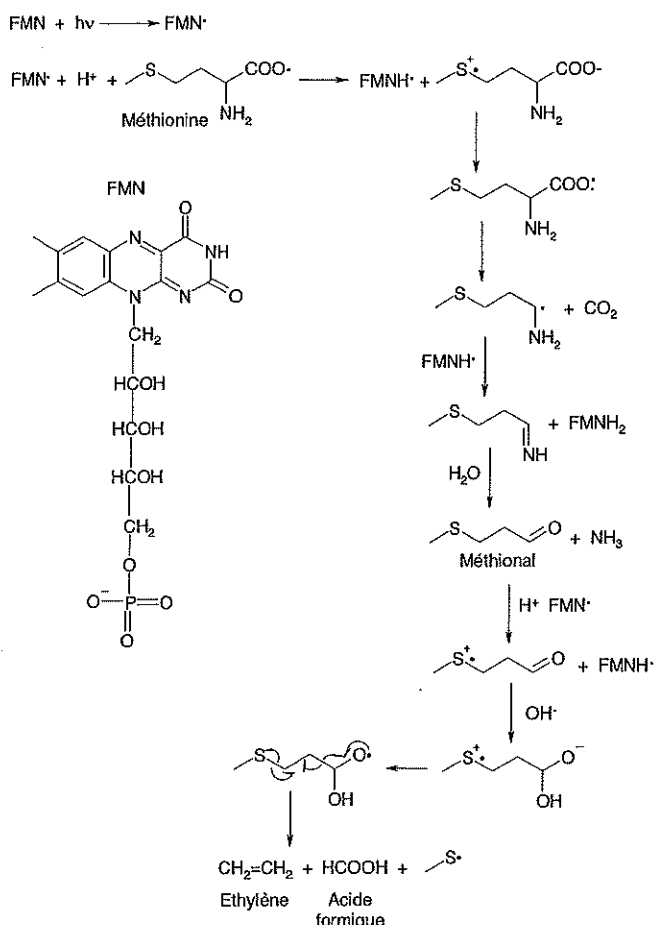


Figure 9: Dégradation de la méthionine en présence de flavine mononucléotide (FMN) et de lumière.

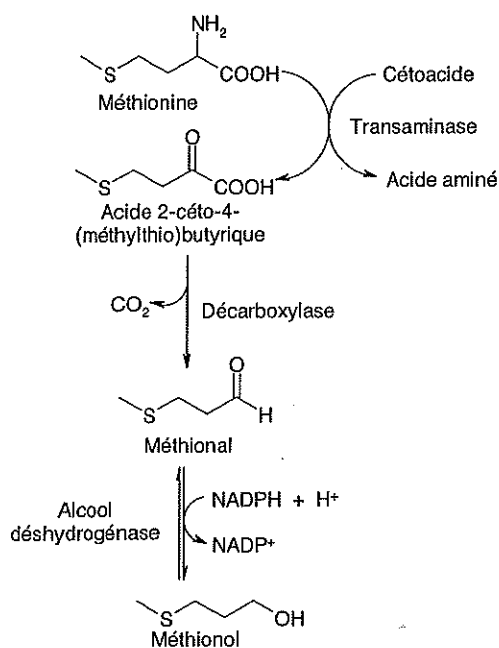
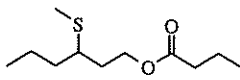
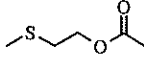
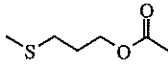
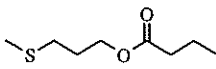
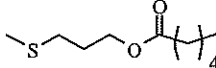
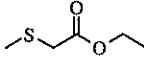
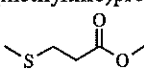
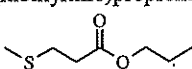
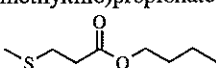
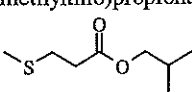
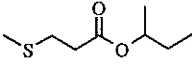
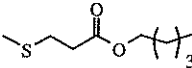
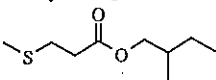


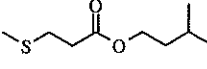
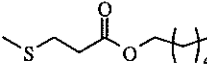
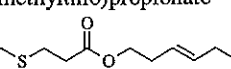
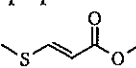
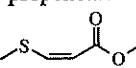
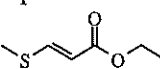
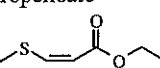
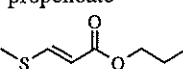
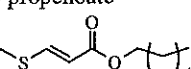
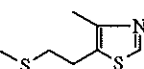


Figure 10: Formation de méthional et de méthionol à partir de méthionine par la voie de Ehrlich.

Les voies de formation d'autres dérivés alkylthio ont fait l'objet d'études approfondies. En particulier, la dégradation thermique de l'alliine est connue comme étant à l'origine du 3-allylthiopropanol et du 1-mercapto-3-propanol (41).

Tableau 2: Odeur et seuil de perception en ppb (dans différents milieux) de dérivés alkylthio possédant une autre fonction.

Composé	Odeur	Seuil de perception en ppb (milieu) <i>BE-GC-LOADS</i> <sup>5</sup>
<b>Méthylthioalcool</b>		
Méthylthioéthanol <chem>CSO</chem>	Haricot vert <sup>34</sup>	1 000 – 10 000 (vin) <sup>34</sup>
Méthionol <chem>CSO</chem>	Chou-fleur <sup>34</sup>	1 200 (vin) <sup>34</sup> 2 000 (bière) <sup>35</sup> 171 ng <sup>10</sup>
4-Méthylthiobutanol <chem>CSO</chem>	Poireau, ail <sup>34</sup>	100 – 1 000 (vin) <sup>34</sup>
3-Méthylthiohexanol <chem>CSO</chem>	Fruité, melon, fruit de la passion, cassis, goyave <sup>36</sup>	100 ng <sup>10</sup>
<b>Méthylthioaldéhyde</b>		
Méthional <chem>CSCHO</chem>	Pomme de terre, soupe <sup>34</sup>	250 (bière) <sup>35</sup> 0,2 <sup>38</sup>
	Pomme de terre cuite <sup>37</sup>	10 - 50 <sup>14</sup> 0,05 (huile de tournesol) <sup>39</sup> 0,1 (air) <sup>39</sup> 1,7 (eau) <sup>39</sup> 6 ng <sup>10</sup>
<b>Méthylthiocétone</b>		
4-Méthylthio-2-pentanone <chem>CS(=O)C</chem>	Pomme de terre, chou-fleur, brocoli, légumes, herbes <sup>40</sup>	-
1-Méthylthio-3-pentanone <chem>CS(=O)CC</chem>	Caramel <sup>40</sup>	-
<b>Méthylthio + ester</b>		
Ethyl-3-méthylthiopropionate <chem>CS(=O)OCC</chem>	Métallique, soufre <sup>34</sup>	300 (vin) <sup>34</sup>
3-Méthylthiopropylacétate <chem>CS(=O)OCC</chem>	Champignon, ail <sup>34</sup>	50 (vin) <sup>34</sup> 600 (bière) <sup>35</sup>
3-(Méthylthio)hexylacétate <chem>CS(=O)OCC</chem>	Graisse, fruité, doux, mangue, goyave, fruit de la passion <sup>36</sup>	-

Composé	Odeur	Seuil de perception en ppb (milieu) BE-GC-LOADS <sup>5</sup>
3-(Méthylthio)hexylbutanoate 	Souffré, fruité, caramel, rhubarbe <sup>36</sup>	-
2-(Méthylthio)éthylacétate 	Souffré, pourri, crème, brocoli <sup>36</sup>	-
Méthionylacétate 	Herbe, chou, champignon, asperge, pomme de terre <sup>36</sup>	-
Méthionylbutanoate 	Souffré, fromage, champignon <sup>36</sup>	10 - 20 <sup>36</sup>
Méthionylhexanoate 	Fruit tropical, méthional, ananas en boîte <sup>36</sup>	500 <sup>36</sup>
Ethyl(méthylthio)acétate 	Fruité, doux, radis <sup>36</sup>	-
Méthyl-3-(méthylthio)propionate 	Fruité, herbe, souffré, lait, fromage <sup>36</sup>	150 <sup>36</sup>
Propyl-3-(méthylthio)propionate 	Végétal, chou, champignon <sup>36</sup>	-
Butyl-3-(méthylthio)propionate 	Souffré, fruité, caoutchouc, champignon, radis <sup>36</sup>	1 000 - 2 000 <sup>36</sup>
Iso-butyl-3-(méthylthio)propionate 	Caoutchouc, fruité, champignon <sup>36</sup>	-
Sec-butyl-3-(méthylthio)propionate 	Souffré, non fruité, chou <sup>36</sup>	-
Pentyl-3-(méthylthio)propionate 	Fruité, ananas, lait, vert, radis <sup>36</sup>	-
2-Méthylbutyl-3-(méthylthio)propionate 	Fruité <sup>36</sup>	-

Composé	Odeur	Seuil de perception en ppb (milieu) BE-GC-LOADS <sup>5</sup>
3-Méthylbutyl-3-(méthylthio)propionate 	Fruité, ester, ananas <sup>36</sup>	-
Hexyl-3-(méthylthio)propionate 	Fruité, fruit tropical, mangue, fruit de la passion, goyave, géranium <sup>36</sup>	-
3-Hexényl-3-(méthylthio)propionate 	Souffré, doux, vert, poireau <sup>36</sup>	-
Méthyl-3-(méthylthio)-(E)-2-propénoate 	Fromage, yoghourt, ananas, caramel <sup>36</sup>	-
Méthyl-3-(méthylthio)-(Z)-2-propénoate 	Souffré, chou, chou-fleur <sup>36</sup>	-
Ethyl-3-(méthylthio)-(E)-2-propénoate 	Souffré, doux, métallique <sup>36</sup>	-
Ethyl-3-(méthylthio)-(Z)-2-propénoate 	Non fruité ou plaisant; pourri <sup>36</sup>	-
Propyl-3-(méthylthio)-(E)-2-propénoate 	Fruité, doux <sup>36</sup>	-
Hexyl-3-(méthylthio)-(E)-2-propénoate 	Souffré, fruité, vert, ester, pourri, fruit de la passion <sup>36</sup>	-
<b>Méthylthio + hétérocycle</b>		
5-(2-Méthylthioéthyl)-4-méthylthiazole 	Graisse, métallique, souffré, poulet <sup>36</sup>	-
2-Méthyl-3-(méthylthio)furanne 	Viande <sup>37</sup>	-
<b>Méthylthio + amine</b>		
3-Méthylthiopropylamine <sup>14</sup> 	-	-

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 STEWART G.G., RUSSEL I., 1981. *The influence of yeast on volatile sulphur compounds in beer*. European Brewing Convention Monography VII, 173-187.
- 2 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.
- 3 SEATON J.C., SUGGETT A., MOIR M., 1981. *The role of sulphur compounds in beer flavour*. European Brewing Convention Monography VII, 143-155.
- 4 KHAN J.A., GIJS L., BERGER C., MARTIN N., PIRAPREZ G., SPINNLER H.E., VULFSON E.N., COLLIN S., 1999. *Combinatorial approach to flavour analysis. 1. Preparation and characterization of a S-methyl thioester library*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47, 3269-3273.
- 5 BERGER C., MARTIN N., COLLIN S., GIJS L., KHAN J.A., PIRAPREZ G., SPINNLER H.E., VULFSON E.N., 1999. *Combinatorial approach to flavour analysis. 2. Olfactory investigation of a library of S-methyl thioesters and sensory evaluation of selected components*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47, 3274-3279.
- 6 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.
- 7 SOLTOFT M., 1988. *Flavour active sulphur compounds in beer*. Brygmesteren, 2, 18-24.
- 8 WILLIAMS R.S., GRACEY D.E.F., 1982a. *Beyond Dimethyl Sulfide: The Significance to Flavor of Thioesters and Polysulfides in Canadian Beers*. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 40(2), 68-71.
- 9 ROLING I., SCHMARR H.G., EISENREICH W., ENGEL K.H., 1998. *Analytical and Sensory Characterization of  $\gamma$ - and  $\delta$ -Thiolactones*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 668-672.
- 10 GIJS L., PIRAPREZ G., PERPETE P., SPINNLER E., COLLIN S., 2000. *Retention of sulphur flavours by food matrix and determination of sensorial data independent of the medium composition*. Food Chemistry, 69, 319-330.
- 11 WALKER M.D., 1991. *Formation and fate of sulphur volatiles in brewing*. European Brewing Convention, Proceedings of the 23rd Congress, Lisbon, 521-528.
- 12 BERGER C., KHAN J.A., MOLIMARD P., MARTIN N., SPINNLER H.E., 1999. *Production of sulfur flavors by ten strains of Geotrichum candidum*. Applied and Environmental Microbiology, 65(12), 5510-5514.
- 13 BONNARME P., PSONI L., SPINNLER H.E., 2000. *Diversity of L-methionine catabolism pathways in cheese-ripening bacteria*. Applied and Environmental Microbiology, 66(12), 5514-5517.
- 14 RAUHUT D., 1993. *Chap. 6. Yeasts-production of sulfur compounds*. Wine Microbiol. Biotechnol. Ed. Fleet, Graham H., Harwood C., 183-223.
- 15 PERPETE P., COLLIN S., 1999. *Contribution of 3-methylthiopropionaldehyde to the worty flavor of alcohol-free beers*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47, 2374-2387.
- 16 PERPETE P., COLLIN S., 2000. *How to improve the enzymatic flavour reduction in a cold contact fermentation*. Food Chemistry, 70, 457-462.
- 17 PERPETE P., COLLIN S., 2000. *Influence of beer ethanol content on the wort flavour perception*. Food Chemistry, 71, 379-385.
- 18 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.
- 19 BALLANCE P.E., 1961. *Production of volatile compounds related to the flavour of foods from the Strecker degradation of DL-methionine*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 12, 532-536.
- 20 WAINWRIGHT T., 1971. *Origin and control of undesirable sulphur compounds in beer*. European Brewing Convention, Proceedings of the 13th Congress, Estoril.
- 21 PRYOR W.A., TANG R.H., 1978. *Ethylene formation from methional*. Biochemical and Biophysical Research Communications, 81 (2), 498-503.
- 22 CHAN F., REINECCIUS G.A., 1994. *Kinetics of the formation of methional, dimethyl disulfide, and 2-acetylthiophene via the Maillard reaction*. ACS Symposium Series, 564 (sulfur compound in food), 127-137.
- 23 MEYNIER A., MOTTRAM D.S., 1995. *The effect of pH on the formation of volatile compounds in meat-related model systems*. Food Chemistry, 52, 361-336.
- 24 DE RIJKE D., VAN DORT J.M., BOELEN S.H., 1981. *Shigematsu variation of the Maillard reaction*. Flavou'81, Walter de Gruyter & Co, Berlin, 417-431.
- 25 YU T.H., HO C.T., 1995. *Volatile compounds generated from thermal reaction of methionine and methionine sulfoxide with or without glucose*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43, 1641-1646.
- 26 LIEBERMAN M., KUNISHI A.T., MAPSON L.W., WARDALE D.A., 1965. *Ethylene Production from Methionine*. Biochemical Journal, 95, 449-459.
- 27 WAINWRIGHT T., MC MAHON J.F., MC DOWELL J., 1972. *Formation of methional and methanethiol from methionine*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 23, 911-914.
- 28 TZENG D.D., LEE M.H., CHUNG K.R., DEVAY J.E., 1990. *Products in light-mediated reactions of free methionine-riboflavin mixtures that are biocidal to microorganisms*. Canadian Journal of Microbiology, 36, 500-506.
- 29 PATTON S., 1954. *The mechanism of sunlight flavor formation in milk with special reference to methionine and riboflavin*. Journal of Dairy Science, 37, 446-452.
- 30 ALLEN C., PARKS O.W., 1975. *Evidence for Methional in Skim Milk Exposed to Sunlight*. Journal of Dairy Science, 58(11), 1609-1611.
- 31 YANG S.F., KU H.S., PRATT H.K., 1967. *Photochemical production of ethylene from methionine and its analogues in the presence of flavin mononucleotide*. The Journal of Biological Chemistry, 242(22), 5274-5280.
- 32 PERPETE P., DUTHOIT O., COUNEN O., DICKINSON R., 2003. *Potential ways of methionine degradation by Saccharomyces cerevisiae*. Journal of Biological Chemistry, in preparation.
- 33 DUMONTET C., ROCH A.M., QUASH G., 1996. *Methionine dependence of tumor cells: programmed cell survival*. Oncol-Research, 8 (12), 469-471.



- 34 ANOCIBAR BELOQUI A., BERTRAND A., 1995. *Study on sulfur compounds in wine: preliminary results*. Italian Journal of Food Science, 7(3), 279-289.
- 35 MEILGAARD M.C., 1975. *Flavor Chemistry of Beer: Part II: Flavor and Threshold of 239 Aroma Volatiles*. MBAA Technical Quarterly, 12 (3), 151-168.
- 36 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.
- 37 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.
- 38 GORA J., BRUD W., 1983. *Progress in synthesis of sensory important trace components of essential oils and natural flavours*. Nahrung, 27(5), 413-428.
- 39 GROSCH W., 1994. *Determination of potent odorants in foods by Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) and calculation of Odour Activity Values (OAVs)*. Flavour and Fragrance Journal, 9, 147-158.
- 40 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.
- 41 KUBEC R., VELISEK J., DOLEZAL M., KUBELKA V., 1997. *Sulfur-containing volatiles arising by thermal degradation of alliin and deoxyalliin*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, 3580-3585.