

## COMPOSÉS VOLATILS : UN OUTIL POUR LA CHIMIOTAXONOMIE DES BASIDIOMYCÈTES.

Sophie BREHERET<sup>1</sup>, Thierry TALOU<sup>1</sup>, Sylvie RAPIOR<sup>2</sup>, Jean-Marie BESSIERE<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie agro-industrielle, Institut National Polytechnique de Toulouse, École Nationale Supérieure de Toulouse, 118 Route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex.

<sup>2</sup> Laboratoire de Botanique, Phytochimie et Mycologie, Faculté de Pharmacie, Université de Montpellier, 15 Avenue Charles Flahault, 34060 Montpellier cedex 2.

<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie Appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue de l'École Normale, 34296 Montpellier cedex 5.

### INTRODUCTION

Les odeurs des Basidiomycètes, largement décrites dans la littérature mycologique, peuvent être un critère important pour l'identification des champignons (Heim, 1957 ; Claus, 1978 ; Locquin, 1984 ; Courtecuisse & Duhem, 1994). Quelques bibliothèques de champignons classés par note odorante, c'est-à-dire par odeur, sont d'ailleurs fournies (Gilbert, 1934 ; Claus, 1978 ; Mornand & Taillandier, 1978 ; Locquin, 1984). D'autre part, les composés volatils des Basidiomycètes, extraits par différentes techniques, ont largement été étudiés (Maga, 1981 ; Mau *et al.*, 1994). Pourtant peu d'auteurs ont établi les corrélations entre l'odeur du champignon analysé et les molécules extraites (Wood *et al.*, 1992 ; Wood *et al.*, 1994). Dans cette étude, les arômes des carpophores de 26 champignons odorants, classés par note odorante selon le référentiel olfactif « Le Champ des Odeurs » (Jaubert, 1987), ont été piégés par concentration des effluves sur TENAX, puis analysés par GC-Sniffing et GC/MS, afin d'identifier les composés clés odorants.

### MATÉRIELS ET MÉTHODES

Des carpophores frais de 26 espèces ont été récoltés dans la région Languedoc-Roussillon et identifiés par l'un d'entre nous (SR) sur la base de la classification de Courtecuisse et Duhem (1994) : *Agaricus silvicola* (Vitt.) Peck, *Agrocybe aegerita* (Brig.) Fayod, *Amanita citrina* (Sch. : Fr.) S.F. Gray, *Amanita ovoidea* (Bull. : Fr.) Link, *Boletus aestivalis* (Paulet) Fr., *Cantharellus cibarius* (Fr. : Fr.) Fr., *Clitocybe nebularis* (Batsch : Fr.) Kummer, *Clitocybe odora* (Bull. : Fr.) Kummer, *Cortinarius cinnamomeus* (L. : Fr.) Fr., *Cystoderma amianthinum* (Scop.) Fayod, *Cystoderma carcharias* (Pers. : Fr.) Fayod, *Gomphidium glutinosus* (Sch. : Fr.) Fr., *Hydnum repandum* L. : Fr., *Hygrophoropsis aurantiaca* (Wülf. : Fr.) Maire, *Hygrophorus agathosmus* (Fr.) Fr., *Laccaria amethystina* (Huds.) Cooke, *Lactarius salmonicolor* Heim & Leclair, *Lepista nuda* (Bull. : Fr.) Cooke,

Espèce de champignon	Description de l'odeur du champignon	Composés clés odorants et/ ou marqueurs chimiques	Description des odeurs des composés
<i>G. glutinosus</i>	terpénique	monoterpènes	odeurs diverses, dominante terpénique
<i>A. ovoidea</i>	marine	monoterpènes	dominante zestée
<i>C. nebularis</i>	moisie-terreuse (farineuse)	octanol hexanol	orangée, fruitée fruitée
<i>L. amethystina</i>	moisie-terreuse (farineuse)	octa-1,3-diène	fruitée
<i>T. portentosum</i>	moisie-terreuse (farineuse)	octène	éthérée-fruitée
<i>T. sulfureum</i>	moisie-terreuse (gaz d'éclairage)	linalol undécène	fraîche fraîche
<i>B. aestivalis</i>	moisie-terreuse (fongique)	4-méthylanisole	florale, verte
<i>C. carcharias</i>	moisie-terreuse	géosmine	moisie-terreuse
<i>C. amianthinum</i>	moisie-terreuse	géosmine	moisie-terreuse
<i>M. pura</i>	verte (raphanoïde)	géosmine hexanal	moisie-terreuse verte
<i>M. rosea</i>	verte (raphanoïde)	hexanal hexan-2-one	verte fruitée-éthérée
<i>C. cinnamomeus</i>	verte (raphanoïde)	hexan-2-one	fruitée-éthérée
<i>A. citrina</i>	verte (pomme de terre crue)	octène styrène undécène	éthérée-fruitée éthérée-fruitée fraîche
<i>L. salmonicolor</i>	zestée (mandarine)	octanal octanol oct-2-énal	orangée, miellée orangée, fruitée fraîche
<i>A. aegerita</i>	fruitée (lie de vin)	2-méthylbutanol 3-hydroxybutan-2-one	éthérée beurrée-lactée
<i>S. luteus</i>	fruitée	octanol	orangée, fruitée
<i>H. aurantiaca</i>	fruitée (aromatique)	octène	éthérée-fruitée
<i>P. betulinus</i>	fruitée	octène octanol	éthérée-fruitée orangée, fruitée
<i>T. caligatum</i>	fruitée (aromatique)	styrène monoterpènes	éthérée-fruitée odeurs diverses, agréable
<i>L. nuda</i>	fruitée (vitaminée)	linalol	fraîche
<i>H. repandum</i>	lactonée-fruitée	octa-1,3-diène	fruitée
<i>C. cibarius</i>	lactonée-fruitée	octa-1,3-diène	fruitée
<i>A. silvicola</i>	anisée	benzaldéhyde alcool benzylique	douce-épicée (amande amère) douce-épicée
<i>C. odora</i>	anisée	anisaldéhyde	anisée
<i>H. agathosmus</i>	douce-épicée (amande amère)	benzaldéhyde	douce-épicée (amande amère)
<i>M. alliaceus</i>	alliagée	composés soufrés	soufrée, alliagée

Tableau 1. — Corrélation entre les odeurs de champignons et les composés clés odorants selon le référentiel olfactif « Le Champ des Odeurs ».

*Marasmius alliaceus* (Jacq. : Fr.) Fr., *Mycena pura* (Pers. : Fr.) Kummer, *Mycena rosea* (Bull.) Gramberg, *Piptoporus betulinus* (Bull. : Fr.) Karst., *Suillus luteus* (L. : Fr.) Roussel, *Tricholoma caligatum* (Viv.) Ricken, *Tricholoma portentosum* (Fr.) Quélet, *Tricholoma sulfureum* (Bull. : Fr.) Kummer.

La fraction volatile des carpophores frais a été extraite, 24 heures après la récolte, par analyse directe des effluves, et analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la technique du Sniffing et à la spectrométrie de masse. Les conditions expérimentales sont décrites dans Breheret *et al.* (1996, 1997).

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les analyses chimiques et sensorielles des arômes de 26 espèces de champignons ont révélées la présence de 14 composés à huit atomes de carbone, dont l'oct-1-én-3-ol et l'octan-3-one, connus comme responsables de l'odeur fongique (Maga, 1981 ; Mau *et al.*, 1994). 15 molécules à noyau benzénique ont également été identifiées, ainsi que 10 molécules soufrées. Ces dernières ont uniquement été décelées dans l'arôme de *M. alliaceus* et sont responsables de l'odeur soufrée (Rapior *et al.*, 1997). Trente huit composés terpéniques dont 24 monoterpènes (Breheret *et al.*, 1997) et 15 sesquiterpènes ont été analysés. Les structures chimiques de 2 monoterpènes et de 13 sesquiterpènes restent méconnues. Les analyses ont révélé la présence d'une série de 28 autres composés de diverses familles chimiques et de 38 molécules non identifiées. Parmi tous ces composés, quelques-uns peuvent être considérés comme des composés odorants clés, c'est-à-dire que leurs odeurs expliquent totalement ou en partie celle du carpophore ; il peut s'agir d'un composé unique ou d'un mélange de composés. Quelques composés pourraient également être considérés comme marqueurs chimiques d'une espèce donnée, s'ils sont spécifiques d'un champignon et présents en quantité suffisamment importante. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

## RÉFÉRENCES

- BREHERET S., TALOU T., RAPIOR S. & BESSIÈRE J.M., 1996 — Analyse comparative de l'arôme du *Clitocybe anisé* (*Clitocybe odora*) par extraction au solvant et analyse des effluves. *Rivista Italiana EPPOS* 7 (Spec. Num) : 449-457.
- BREHERET S., RAPIOR S., TALOU T. & BESSIÈRE J.M., 1997 — Monoterpenes in the aromas of fresh wild mushrooms (Basidiomycetes). *Journal of agricultural and food chemistry* (sous presse).
- CLAUS G., 1978 — Des odeurs en mycologie. *Documents mycologiques* 8(30-31) : 31-63.
- COURTECUISSIE R. & DUHEM B., 1994 — *Guide des Champignons de France et d'Europe*. Delachaux and Niestlé, Lausanne, Zwitterland, 476 p.
- GILBERT E.J., 1934 — *Méthode de Mycologie Descriptive*. Librairie E. Le François, Paris, France, pp. 323-366.
- HEIM R., 1957 — *Les champignons d'Europe*, Tome 1. Boubée & Cie, Paris, France, pp. 115-122.
- JAUBERT J.N., GORDON G. & DORÉ J.C., 1987 — Une organisation du champ des odeurs. Deuxième partie : Modèle descriptif de l'organisation de l'espace odorant. *Parfums Cosmétiques Arômes* 78 : 71-82.
- LOCQUIN M., 1984 — *Mycologie Générale et Structurale*. Masson, Paris, France, pp. 337-346.

- MAGA J.A., 1981 — Mushroom Flavor. *Journal of agricultural and food chemistry* 29 : 1-10.
- MAU J., BEELMAN R.B. & ZIEGLER R.G., 1994 — *Spices, Herbs and Edible Fungi*. G. Charalambous, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 657-684.
- MORNAND J. & TAILLANDIER P., 1978 — *Guide Pratique des Odeurs de Champignons*, édition du Choletais, Cholet, France, 14 p.
- RAPIOR S., BREHERETS., TALOU T. & BESSIÈRE J.M., 1997 — Volatile Flavor constituents of fresh *Marasmius alliaceus* (Garlic *Marasmius*). *Journal of agricultural and food chemistry* (sous presse, 45 (3)).
- WOOD W.F., BROWNSON M. & SMUDDE R.A., 1992. 2-aminobenzaldéhyde : the source of the « sweet odor » of the *Hebeloma sacchariolens*. *Mycologia* 84 : 935-936.
- WOOD W.F., BRANDES M.L., WATSON R.L., JONES R.L. & LARGENT D.L., 1994 — Trans-2-nonenal, the Cucumber Odor of Mushrooms. *Mycologia* 86 : 561-563.