



Laboratoire d'Analyse McCormick France



Chimie de l'ail et application analytique

- Vertues médicinales incontestées depuis des siècles. Effet sur l'activité cardiovasculaire.
- Bactériostatique.
- A nouveau à la mode avec les gélules de plantes.



un ail, des aulx !

Une chimie complexe et non encore
complètement élucidée

J-Louis LAFEUILLE
1er juin 2006





Laboratoire d'Analyse McCormick France



AIL = Réservoir de soufre

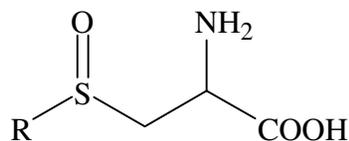
Les précurseurs de la chimie de l'ail sont ses réservoirs soufrés :

les acides aminés soufrés

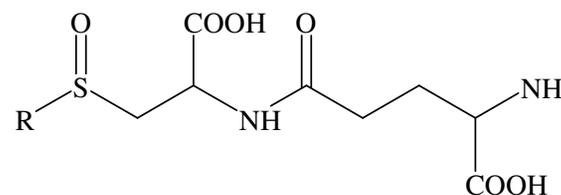
20 à 40 mg/g dans l'ail frais

50%

50%



S-alk(en)yl-L-cystéine sulfoxide



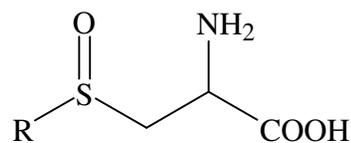
Gamma-glutamyl-S-alk(en)yl-L-cystéine sulfoxide





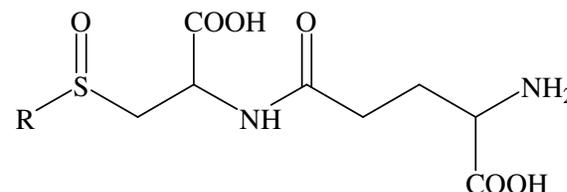
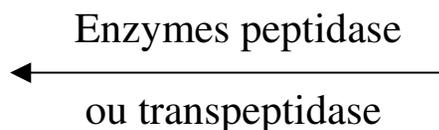
Laboratoire d'Analyse McCormick France

Acides aminés soufrés



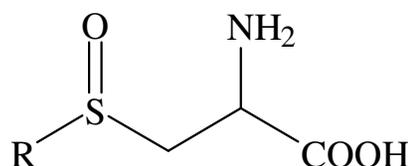
S-alk(en)yl-L-cystéine
sulfoxide

Composés non aromatiques non
volatiles et stables

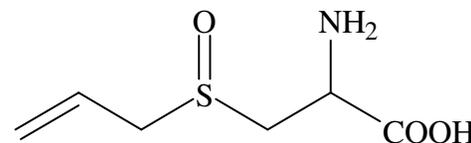
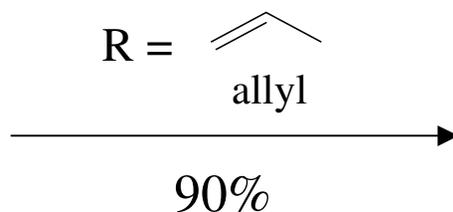


Gamma-glutamyl-S-alk(en)yl
-L-cystéine sulfoxide

Composés non aromatiques non
volatils et stables



S-alk(en)yl-L-
cystéine sulfoxide



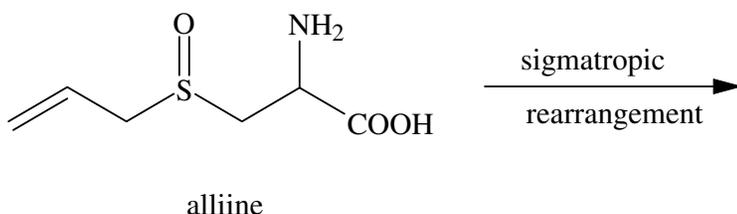
S-allyl-L-cystéine = **alliine**
sulfoxide





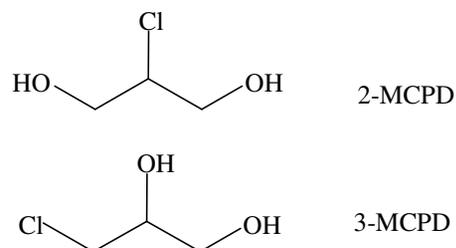
Laboratoire d'Analyse McCormick France

Dégradation naturelle de l'alliine



3-MCPD, composé cancérigène et limité au niveau européen à 20 ng/g dans les HVP et les sauces soja, trouvé dans l'ail déshydraté.....???????

L'ail lamelle frais est traditionnellement lavé avec une solution d'eau de javel avant déshydratation



1 % en surface, 5% de rendement alors 500 ng/ de 3-MCPD



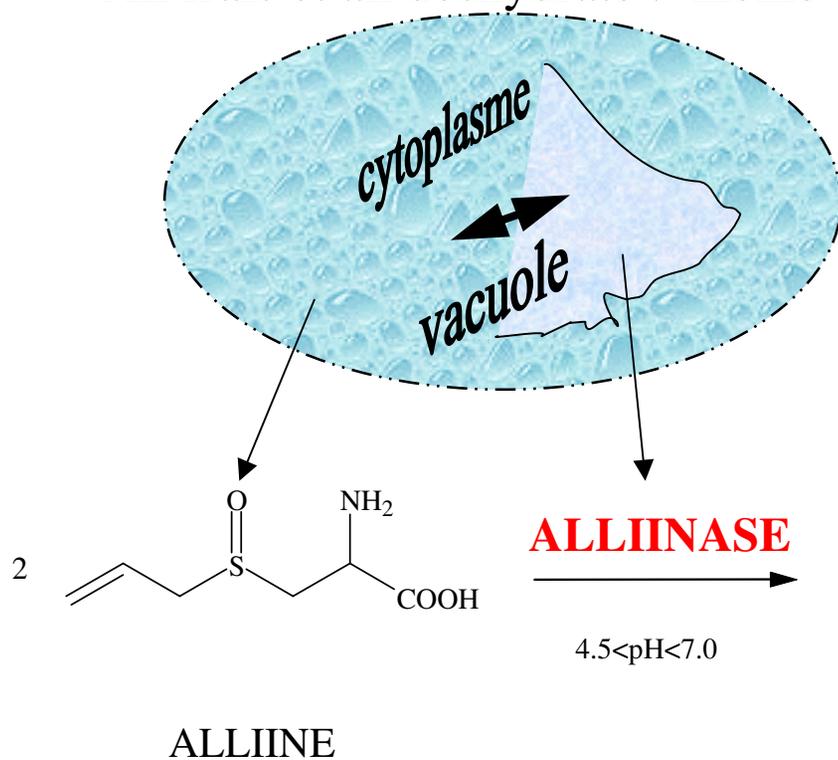


Laboratoire d'Analyse McCormick France

Dégagement des arômes de l'ail :



Ail frais et ail déshydraté : même chimie



L'allicine est un thiosulfinate, non volatile, non odorant mais donnant le goût alliacé.



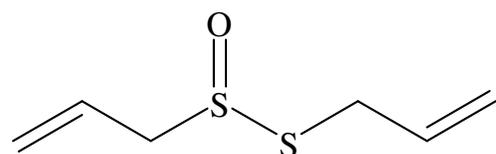


Laboratoire d'Analyse McCormick France

L'alicine et sa dégradation naturelle

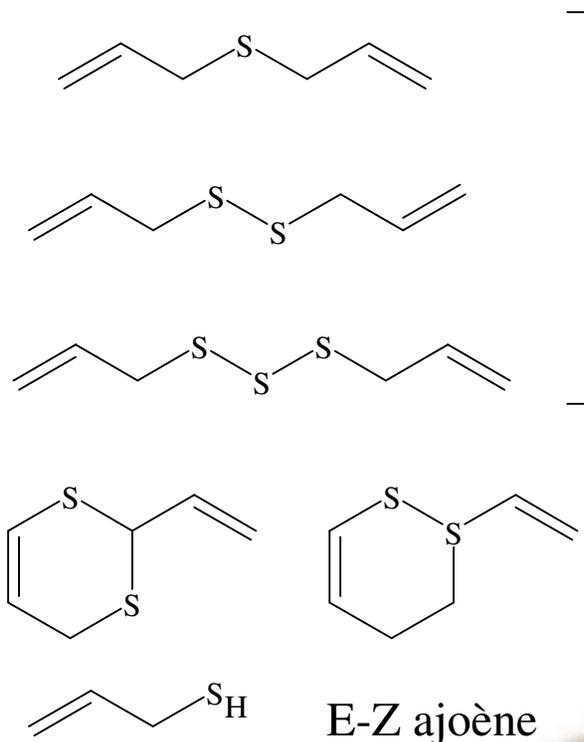
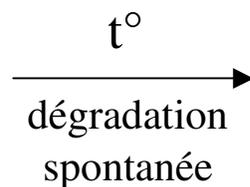


Mais l'alicine est peu stable.....



alicine

Non volatile, peu stable mais goût alliacé





Laboratoire d'Analyse McCormick France



QUALITÉ de l'ail

Remarques :

1) Pour qu'un ail développe un bon caractère alliacé, il faut un bon stock d'acide aminés soufrés et une enzyme alliinase bien conservé. Ceci vaut aussi pour les aulx déshydratés.

2) Caractériser un ail revient à déterminer sa teneur en acide aminé alliiné (peu aisé par HPLC) ou mieux sa teneur en allicine en provoquant la réaction enzymatique :

Le labo McCormick France a mis au point une méthode en 2002.





Laboratoire d'Analyse McCormick France

Chimie de l'ail et application analytique



MÉTHODE AFNOR

NF V26-006 Août 2005

Légumes déshydratés - Ail déshydraté

Détermination des thiosulfates par chromatographie
en phase gazeuse et détection par ionisation de flamme

Indice de classement : V26-006 Statut : Norme

35€

par GC !!!

J-Louis LAFEUILLE
1er juin 2006

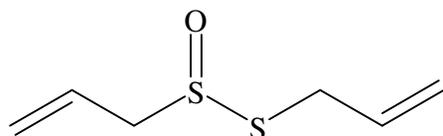




Laboratoire d'Analyse McCormick France



Chimie de l'ail et application analytique

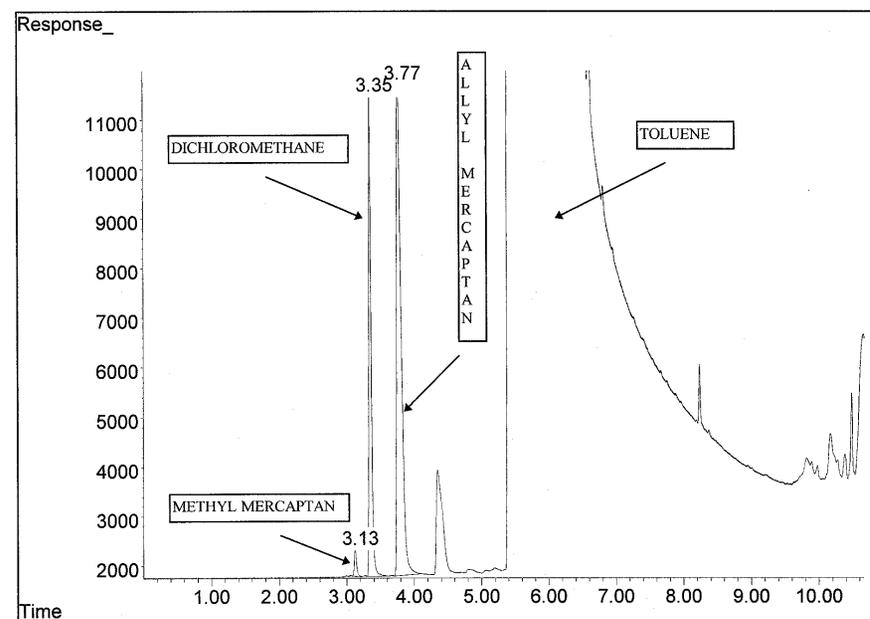


Allicine

Soluble dans l'eau et
peu stable

Méthode :

- extraction en milieu aqueux,
- ajout d'une phase organique plus légère que l'eau (toluène),
- ajout du réactif de Clelands,
- analyse par GC-FID avec le dichlorométhane en étalon interne.



J-Louis LAFEUILLE
1er juin 2006



Laboratoire d'Analyse McCormick France

Chimie de l'ail et application analytique



McCORMICK

Validation par un
test interlabos
Europe/USA

Organisation	Nom de l'expert
Arkopharma Labo développement analytique	Phillippe ABBE
C.N.R.S. Solaize Service Central d'Analyse	Hervé CASABIANCA
DGCCRF Marseille	Frédéric SALTRON
Ducros S.A. Laboratoire analytique	Jean-Louis LAFEUILLE Stéphane LEFEVRE
ITEIPMAI	Denis BELLENOT
Labo de Chimie Moléculaire LCMT	Stéphane PERRIO
Labo de Phytochimie UFR de Biologie Université de Claude Bernard Lyon 1	Christelle RENAUD
Laboratoires IFRA	Marie JACQUES
McCormick & Co, Inc. T.I.C., Analytical Sciences Division	Roman GRYPA
SAI Chimie	M. DERBESY
SGS Laboratoire Crépin	François DAVID
McCormick & Co, Inc. T.I.C., Flavour Division	Shawn BYRNES

J-Louis LAFEUILLE
1er juin 2006



Laboratoire d'Analyse McCormick France

Chimie de l'ail et application analytique



Résultats statistiques du test interlaboratoire

Traitement statistiques selon ISO5725-2:1994

Moyenne (% équivalent allicine)	0,47	0,71	0,80	1,14
Écart-type reproductibilité sR	0,030	0,035	0,028	0,056
CV limite (2*CV d'Horwitz)	8,96	8,42	8,27	7,84
Écart-type reproductibilité limite	0,04	0,06	0,07	0,09
Incertitudes intralabos (k*sr, k=2)	0,02	0,04	0,03	0,06
Incertitudes interlabos (k*sR, k=2)	0,06	0,07	0,06	0,11

J-Louis LAFEUILLE
1er juin 2006





Laboratoire d'Analyse McCormick France

Chimie de l'ail et application analytique



AIL DÉSHDRATÉ SULFITÉ

Le SO₂ et ses dérivés de degré d'oxydation +IV ont des propriétés blanchissantes. Des bâtons de soufre sont souvent ajoutés au séchage de l'ail.

Problème : SO₂ = alimentaire mais allergène réglementé aux US (depuis 1986) et en Europe à partir du 25 novembre. Étiquetage si >10 ppm.

Dosage SO₂ : broyage de l'ail dans l'eau
distillation de Monier-Williams en milieu fortement acide (0 < pH < 1)
bullage dans de l'eau oxygénée.
$$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$$

dosage de l'acidité dégagée

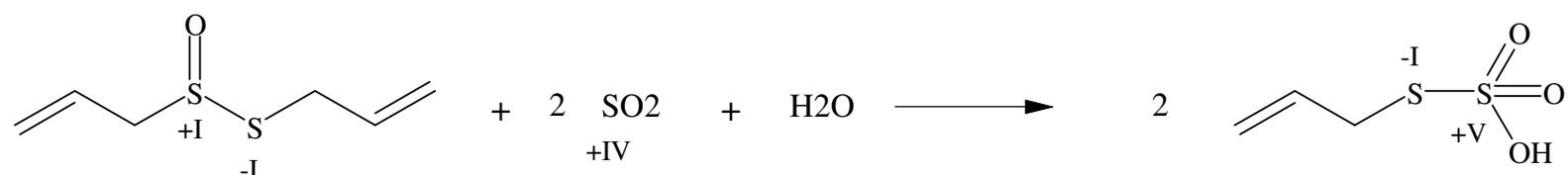
J-Louis LAFEUILLE
1er juin 2006





Le SO₂ réagit en solution aqueuse avec l'alicine :

notre hypothèse :



Lessive !

Mais l'alicine est toujours plus concentrée que le SO₂ restant.
L'action de la distillation Monier-Williams en milieu très acide entraîne une décomposition de l'alicine restant en SO₂ !!! (pas dans les conditions de digestion humaine pH=2 et t°=37°C)
Résultats : entre 180 et 300 ppm systématiques.





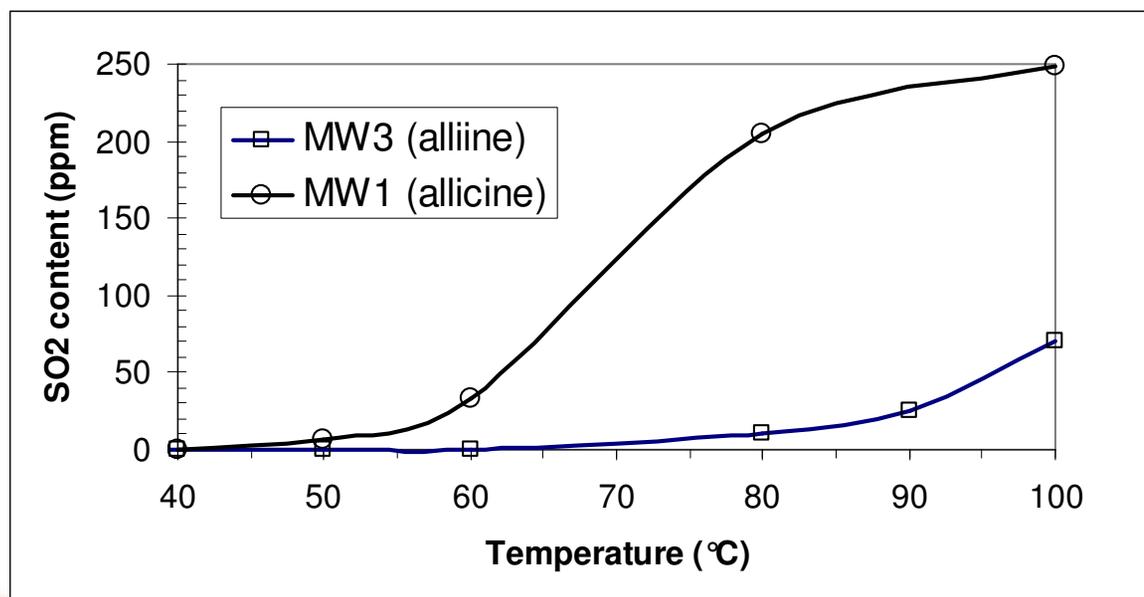
Laboratoire d'Analyse McCormick France



Solution possible :

Bloquer l'enzyme en versant directement l'acide sur l'ail. L'allicine n'est pas produite mais l'alline (acide aminé précurseur) se décompose également en SO₂.

Résultats : entre 50 et 100 ppm systématiques.



J-Louis LAFEUILLE
1er juin 2006