



Chapitre 9. La production d'arômes à partir de co-produits et effluents des IAA

Violaine Athès, Marwen Moussa, Henry-Éric Spinnler

► To cite this version:

Violaine Athès, Marwen Moussa, Henry-Éric Spinnler. Chapitre 9. La production d'arômes à partir de co-produits et effluents des IAA. Chimie verte et industries agroalimentaires Vers une bioéconomie durable Coordonnateur : BAUMBERGER Stéphanie Directeur de Collection : BELLON-FONTAINE Marie-Noëlle, 2020. hal-03817972

HAL Id: hal-03817972

<https://agroparistech.hal.science/hal-03817972>

Submitted on 17 Oct 2022

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

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

Chapitre 9. La production d'arômes à partir de co-produits et effluents des IAA

V. Athès, M. Moussa, H.E. Spinnler

1. Introduction

Les molécules d'arôme, d'une grande diversité, possèdent une haute valeur ajoutée. Elles sont largement utilisées dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, la parfumerie ou les cosmétiques. L'arôme intrinsèque d'un produit alimentaire, provenant des matières premières ou de réactions intervenues pendant sa transformation, est souvent insuffisant pour assurer sa qualité aromatique. Ainsi, l'industrie agro-alimentaire s'avère grande consommatrice de composés d'arôme, soit pour renforcer une note aromatique perdue au cours d'un procédé de transformation, soit pour formuler de nouvelles saveurs.

Une molécule d'arôme est définie comme « une molécule organique de faible masse molaire (inférieure à 400 g/mol), dont la pression partielle dans les conditions normales de température et de pression est suffisamment élevée pour que cette molécule soit partiellement à l'état gazeux et puisse au contact des récepteurs olfactifs provoquer un stimulus » (Richard, 1992). Les molécules d'arôme appartiennent à la classe des composés organiques volatils (COV) et à différentes familles chimiques (aldéhydes, esters, éther, alcools, cétones, acides carboxyliques, terpènes, composés soufrés, lactones, hétérocycles azotés et oxygénés), offrant un large spectre de propriétés. Elles sont présentes à faibles concentrations (de quelques ng/L à quelques mg/L) dans des milieux complexes, pouvant être solides comme les matières animales et végétales ou bien liquides comme les milieux de fermentation, les jus de cuisson, les condensats, etc...

La production de ces molécules met majoritairement en œuvre des synthèses chimiques mais la demande d'arômes naturels fait appel à une diversité de techniques telles que la récupération de molécules odorantes issues de matières premières végétales (généralement solides) et animales (notamment le poisson), des biotechnologies ou encore des coproduits et sous-produits issus de la transformation de matières premières.

De nombreuses techniques séparatives sont aujourd'hui utilisées à l'échelle industrielle ou sont en cours de développement afin d'extraire et de récupérer des molécules odorantes. Ces techniques s'inscrivent traditionnellement dans des procédés d'extraction à partir de matières premières naturelles. Elles se retrouvent également en aval des réactions de synthèse, notamment par voie biotechnologique. Une autre voie d'application, plus marginale à ce jour, de ces techniques est la récupération de composés d'arôme qui peuvent être perdus au cours de

l'élaboration même de produits alimentaires finis, tels que les jus de fruits. Les molécules odorantes sont volatiles et réactives et peuvent être perdues au cours des procédés de transformation, par le biais de réactions chimiques (par exemple par des réactions d'oxydation) ou par voie physique (perte par volatilité lors de la concentration des jus de fruits par évaporation par exemple).

Les procédés de récupération, de concentration et d'isolement de molécules odorantes sont donc d'un intérêt majeur pour l'industrie des arômes et des parfums. En règle générale, un seul principe de séparation ne peut répondre de manière satisfaisante à tous les problèmes de séparation. Néanmoins, que l'objectif soit d'isoler, de concentrer ou de purifier, à l'échelle industrielle, la séparation de molécules odorantes se base sur deux principales propriétés physico-chimiques de ces molécules en solution, la volatilité et l'hydrophobicité. A l'état pur, les molécules d'arôme sont caractérisées par leur pression de vapeur saturante. Toutefois cette propriété est insuffisante pour définir leur comportement en solution. Il est alors nécessaire de prendre en compte les interactions existantes entre ces molécules et le milieu où elles se trouvent par la prise de leur coefficient d'activité ou encore de leur volatilité (ou coefficient de partage gaz/liquide).

Il est également possible d'utiliser d'autres propriétés, telles que la charge (chromatographie ionique dans le cas des acides organiques volatils), la taille moléculaire (concentration par osmose inverse, filtration baro-membranaire), et la solubilité (récupération par cristallisation). Dans le cas de mélanges réels contenant de nombreuses molécules odorantes, le choix de la technique d'extraction est délicat en raison de la variété de polarités et de points d'ébullition des molécules. De plus, à cause de la faible concentration généralement rencontrée dans les solutions, et du fait de la haute valeur ajoutée des molécules, le choix du procédé d'extraction est un paramètre économique de premier ordre. Enfin, en raison de la complexité des milieux à extraire, ou de la sélectivité désirée, de nombreuses combinaisons de ces opérations unitaires sont à étudier. D'une manière générale, des procédés propres, sobres et sûrs vont être recherchés.

La séparation des espèces moléculaires d'intérêt, par concentration ou par extraction sélective, reste une opération difficile et coûteuse. Quelle que soit la technique employée, l'opération d'extraction de composés d'arômes nécessite au préalable une connaissance approfondie des propriétés physico-chimiques (thermodynamiques et cinétiques) de ces composés.

De façon traditionnelle, la distillation, l'hydrodistillation (entraînement à la vapeur d'eau) et l'extraction liquide-liquide, sont les deux technologies utilisées pour la séparation des molécules odorantes volatiles. Il existe aujourd'hui de nouvelles technologies développées initialement dans d'autres secteurs d'application qui peuvent cependant répondre aux nombreuses contraintes et spécificités liées à la séparation de composés d'arôme.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les processus d'obtention de composés d'arômes à partir de coproduits des industries agro-alimentaires, que ce soit des coproduits solides, liquides ou gazeux (effluents), en examinant successivement l'extraction directe, puis la transformation chimique et biologique appliquée aux coproduits pour obtenir des composés d'arôme. Les structures des composés d'arôme cités dans le chapitre sont rassemblées dans le tableau 6.I. L'ouvrage d'Arctander (1994) regroupe un panorama exhaustif des propriétés de ces composés.

2. Extraction directe à partir de co-produits des IAA

2.1. Extraction de composés d'arôme à partir de co-produits solides

La production de jus de fruits est source d'une grande quantité de pulpes de fruits (agrumes, raisins, pommes, poires, fruits exotiques etc.). Certaines de ces pulpes restent riches en précurseurs d'arômes. Il peut être intéressant par des traitements enzymatiques de libérer à partir des précurseurs, souvent glycosylés ou cystéinylés, les molécules aromatisantes pour pouvoir extraire aussi cette fraction aromatisante, initialement non volatile. Par exemple, le marc de raisin, est un biodéchet sous-utilisé. Composé principalement de la pellicule (peau) des grains de raisin et de pépins, c'est un sous-produit de la vinification produit à l'échelle du million de tonnes chaque année. L'utilisation courante la plus importante du marc de raisin est la production de tanins œnologiques, additifs largement utilisés dans l'industrie alimentaire et des boissons. Plus communément, le marc de raisin est simplement soit éliminé ou utilisé comme aliment ou engrais. Il a été montré que les extraits enrichis en tanins de raisin contiennent des quantités significatives de précurseurs de thiols Cys-3SH et GSH-3SH (Bonnafoux *et al.*, 2017) et que ceux-ci influencent l'arôme des aliments et boissons. Des protocoles d'extraction ont été définis afin de tenter de maximiser la récupération de ces composés à partir du marc de raisin. Si un tel protocole d'extraction s'avérait commercialement viable, cela pourrait conduire à une utilisation plus poussée d'un coproduit actuellement peu valorisé. Deux précurseurs de thiol ont été identifiés et extraits simultanément du marc de raisin Sauvignon Blanc ou de Gewurtztraminer par une extraction solide-liquide. Le rapport optimal d'une combinaison de trois solvants acétone : eau : éthanol a été exploré et l'extraction efficace des précurseurs de thiols nécessite une teneur élevée en eau, ce qui constitue un avantage économique et environnemental (Villegas *et al.*, 2016).

2.2. Extraction de composés d'arôme à partir d'effluents liquides ou gazeux des IAA

2.2.1. Effluents des IAA : une source de composés d'arôme

De nombreux composés d'arôme sont générés pendant les transformations alimentaires, en particulier lors de procédés de fermentation, de traitements thermiques et de cuisson. Les eaux de lavage, de blanchiment (Souchon *et al.*, 2002a) et de cuisson des fruits, légumes, viandes, poissons et crustacés (Bourseau *et al.*, 2014) constituent des effluents liquides odorants, dans

lesquels un grand nombre de composés d'arôme se trouvent dilués. Par ailleurs, certaines opérations unitaires utilisées pour la conservation des aliments par un mécanisme d'abaissement de l'activité de l'eau, telles que la concentration par évaporation, le séchage par ébullition ou par entraînement à l'air chaud génèrent des effluents gazeux odorants, riches en composés d'arômes. Ces effluents, liquides ou gazeux, générés par les industries agroalimentaires peuvent constituer des nuisances olfactives et induire du fait de la présence de ces composés organiques volatils une pollution environnementale, pour laquelle les contraintes réglementaires peuvent conduire les industriels à prendre des mesures de traitements de leurs effluents.

Ainsi, la récupération d'arôme à partir de ces effluents intéresse les industriels car elle permet de valoriser ces effluents tout en réduisant les nuisances olfactives et la pollution environnementale, et envisager dans certains cas la réutilisation des arômes récupérés dans la production elle-même, pour renforcer des notes perdues lors de la transformation comme le signale la revue récente de Saffarionpour et Ottens (2018).

2.2.2. Récupération de composés d'arôme à partir d'effluents liquides

Les composés d'arôme présents dans les effluents liquides des IAA sont potentiellement récupérables du fait de leur volatilité et de leur hydrophobicité par l'usage de procédés traditionnels tels que la distillation et l'extraction par solvant.

La distillation est ainsi utilisée avec succès pour obtenir des composés d'arôme aux notes beurrées à partir d'effluents issus des surnageant de cultures de ferments lactiques appelés « *Starter Distillates* » (SDL). Les bactéries lactiques sont produites à grande échelle par les entreprises produisant et commercialisant des levains pour les industries laitières. Après la culture de ces levains et leur séparation par centrifugation des milieux de cultures pour leur valorisation en tant que tel, les milieux de cultures surnageant se trouvent enrichis en composés d'arômes intéressants suite à la propagation des levains. Les distillats de ces milieux (SDL) sont utilisés comme ingrédients dans la formulation de nombreux produits alimentaires tels que fromages fondus, margarine, fromages transformés, et crème pour augmenter les niveaux d'arômes naturels de beurre associés à ces produits. Cet arôme de beurre résulte en particulier de la présence de molécules avec deux fonctions cétones vicinales (diacétyl et 2,3 pentane dione en particulier) qui évoquent le beurre et qui sont des composants clé de ces SDL. Le diacétyl (2,3-butanedione) est un produit volatil issu du métabolisme du citrate produit par certaines bactéries, comme *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* biovar *diacetylactis* et *Leuconostoc citrovorum*. Aux États-Unis, les SDL sont généralement reconnus comme ingrédients, l'utilisation dans les produits alimentaires étant limitée par de bonnes pratiques de fabrication. Peu est publié à propos de la composition en composés volatils des SDL et les niveaux de diacétyl ou autres composants aromatisants dans les produits laitiers. Après une micro-extraction en phase solide et une analyse par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie

de masse, ont été mis en évidence dans les SDL, en addition au diacétyl (dont la concentration varie de 1,2 à 22 000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ suivant les cas), 40 composés dont 8 acides organiques, 4 alcools, 3 aldéhydes, 7 esters, 3 furanes, 10 cétones, 2 lactones, 2 composés soufrés, et 1 terpène (Rincon-Delgadillo *et al.*, 2012). Parmi les aliments analysés, un total de 22 échantillons d'aliments contient une concentration de diacétyl allant de 4,5 à 2 700 $\mu\text{g.100 g}^{-1}$. D'autres composés volatils, y compris l'acétaldéhyde, l'acide acétique, l'acétoïne, le benzaldéhyde, les acides butyrique et formique, le furfural, la 2,3-heptanedione, la 2,3-pentanedione, et l'acide propanoïque ont été identifiés, Ce travail résume la composition en produits volatils des SDL et les niveaux approximatifs de diacétyl et autres composants aromatisants de haute priorité trouvés dans les SDL et produits laitiers sélectionnés.

L'acétaldéhyde, le diacétyl et la 2,3 pentane dione peuvent aussi être extraits de ces effluents et concentrés par pervaporation (Rajagopalan *et al.*, 1994). Ces auteurs ont montré que l'extraction du diacétyl par cette technique est efficace : pour une solution à 200 mg.L^{-1} de diacétyl, avec une membrane de poly(diméthylsiloxane)-polycarbonate de 25 μm d'épaisseur, à 40°C, le facteur de concentration du diacétyl est de 40 et le flux est de 80 $\text{g. m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

Lors du processus de désalcoolisation de vin, une technologie de distillation en Spinning Cone Column a été appliquée avec succès afin de récupérer les composés d'arôme et de réintroduire la fraction aromatique récupérée dans le vin désalcoolisé, le processus se déroulant dans le même équipement avec une première phase de récupération d'arôme par entraînement à 26°C suivie de l'étape d'extraction de l'éthanol (Belisario-Sánchez *et al.*, 2012).

Dans le secteur de la production des huiles essentielles, l'hydrodistillation est un procédé classiquement employé, pour lequel l'eau utilisée pour l'entraînement est récupérée par condensation puis séparation de phase, cette eau contenant des composés d'arôme solubles (composés oxygénés en particulier, plus polaires) issus de la matrice végétale. Dans le secteur de la parfumerie, suite à l'hydrodistillation de pétales de fleurs, les eaux florales sont récupérées et valorisées sans extraction supplémentaire. Pour d'autres huiles essentielles, il apparaît que la récupération des composés solubilisés dans ces eaux pour les valoriser seuls ou bien en les réintroduisant dans l'huile essentielle pour rééquilibrer les notes aromatiques de la plante originelle est une façon de traiter les eaux résiduelles en valorisant leur contenu en composés d'arôme.

L'adsorption est une possibilité qui a été explorée pour les eaux issues de la production d'huiles essentielles de menthe poivrée, menthe verte et citronnelle dans les travaux d'Edris *et al.* (2003). Un charbon actif obtenu à partir de résidus de coques de pistaches (activés chimiquement à l'acide phosphorique et pyrolysés à 500°C) est utilisé pour la phase d'adsorption (surface spécifique de 1300 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) avec une régénération sans chauffage réalisée à l'éther éthylique (solvant volatil facilement évaporé puis réutilisé pour la désorption), permettant de récupérer de 40 à 90% des composés solubilisés dans les eaux, comme le

myrcène, le limonène et la carvone (taux de récupération variable selon le caractère plus ou moins hydrophile des composés).

L'adsorption a été également appliquée avec succès pour la récupération d'huiles essentielles à partir de condensats de distillation de basilic et de menthe (Pangarkar *et al.*, 1997) ainsi que pour la récupération du D-limonène à partir d'effluents issus de la fabrication de jus de pamplemousse (Ericsson *et al.*, 1992). La production de concentrés d'arômes à partir d'effluents de jus de fruits a été étudiée, notamment pour le jus de pomme (Di Cesare *et al.*, 1987).

Les technologies traditionnelles de séparation, dont certaines sont séculaires, ont démontré leur efficacité mais parfois également leurs limites en particulier en termes de qualité des extraits et de respect de l'environnement. La nécessité de dépasser ces limites a favorisé l'émergence de technologies alternatives.

L'intégration de technologies membranaires dans les procédés de récupération de molécules d'arôme présente des avantages notables :

- la possibilité de séparer les molécules de manière ciblée et à faible coût,
- la réduction des dégradations thermiques (technologie douce),
- les possibilités de recyclage et de diminution des rejets (technologie propre),
- la faible consommation d'énergie (technologie sobre).

La simple concentration de jus de cuisson par nanofiltration (à basse température, précédée ou pas d'une microfiltration pour limiter les problématiques de colmatage pendant la nanofiltration) permet de récupérer des concentrés aromatiques directement valorisables, en particulier dans le cas jus de cuisson de thon et autres produits de la mer (Walha *et al.*, 2011 ; Vandanjon *et al.*, 2002).

Le procédé d'osmose inverse a été largement utilisé pour la récupération des arômes dans les condensats d'évaporation de divers jus de fruits et parfois intégré dans le procédé de transformation, en particulier du citron, pour la pré-concentration du jus de pressage des déchets solides, contenant une quantité importante de saccharose. Le perméat, contenant peu de saccharose, est quant à lui réutilisable dans le procédé de fabrication (Garcia *et al.*, 2002). Cette technologie a également été étudiée pour la concentration de jus de moules afin d'obtenir un concentré aromatique, couplée à un prétraitement par électrodialyse pour éliminer le sel (Cros *et al.*, 2004). Dans le cas de couplage de procédés à membrane pour traiter des effluents riches en sels, Bourseau *et al.* (2014) proposent une étude technico-économique dans le cadre du dimensionnement de l'opération simultanée de dessalage et concentration d'un jus de cuisson de crevettes, étude pour laquelle il ressort que la variabilité de composition des effluents est à prendre en compte lors du dimensionnement pour une bonne opérabilité du procédé.

Par ailleurs, la technologie des contacteurs à membrane (de nature microporeuse hydrophobe) a été très étudiée pour extraire des composés organiques volatils depuis des phases aqueuses, en utilisant soit des solvants organiques (Pierre *et al.*, 2001), des huiles alimentaires

(Baudot *et al.*, 2001), de l'air (Gascons-Viladomat *et al.*, 2006) ou encore un gaz dense (Gabelman *et al.*, 2005). L'avantage de réaliser une extraction supportée par une membrane poreuse (ou perstraction) réside dans la stabilisation de l'interface entre les deux phases dans les pores de la membrane, pour éviter les inconvénients d'une extraction dispersive, tout en offrant une grande surface d'échange et une compacité élevée.

L'extraction par solvant en contacteur à membrane a été appliquée avec succès à l'extraction de composés soufrés, composés présents dans des eaux odorantes issues du blanchiment de choux fleurs (Pierre *et al.*, 2001), ainsi qu'à la récupération de composés d'arôme à partir de condensats issus de la production de concentré de tomates (Souchon *et al.*, 2002b). L'utilisation d'un gaz d'entraînement dans un contacteur membranaire pour récupérer des arômes dans des effluents aqueux a été étudiée (Souchon *et al.*, 2004). Couplée à une condensation fractionnée des vapeurs extraites, ce procédé montre une grande sélectivité et permet de recueillir une fraction aromatique dénuée de solvant.

L'utilisation d'une membrane hydrophobe microporeuse comme contacteur permet également de réaliser de l'évaporation osmotique, la nature hydrophobe de la membrane empêchant la pénétration dans les pores de l'effluent aqueux d'un côté et de la saumure de l'autre, grâce à la présence d'air dans les pores de la membrane. La différence d'activité de l'eau entre les deux côtés de la membrane induit un gradient de pression partielle dans la phase gaz qui induit un transfert d'eau en isotherme. L'évaporation osmotique peut être mise en œuvre à basse température, sans différence de pression totale, entraînant ainsi une meilleure rétention des molécules volatiles (Barbe *et al.*, 1998). Cette technique peut être très intéressante, puisqu'elle est mise en œuvre à basse température, et est donc respectueuse des molécules thermolabiles et peu consommatrice d'énergie. Hasanoğlu *et al.* (2012) proposent de combiner l'évaporation osmotique en contacteur à membrane à de la distillation membranaire sous vide afin de concentrer des jus de fruits tout en récupérant les arômes perdus au cours du procédé.

Enfin, la pervaporation, qui utilise des membranes denses, est une technique peu consommatrice en énergie comparée aux techniques conventionnelles de séparation liquide/vapeur, particulièrement adaptée à la concentration des composés organiques volatils présents à l'état dilué dans des courants aqueux. Baudot *et al.* (1998) ont montré que l'extraction au travers d'une membrane de pervaporation organophile est particulièrement sélective pour les composés d'arôme hydrophobes à haute température d'ébullition, tels que les lactones ou les molécules à noyau aromatique. Cependant, à quelques exceptions près, le procédé de pervaporation est bien souvent à peine plus sélectif qu'un étage de distillation traitant des arômes dilués de masse molaire peu élevée (inférieure à 100 g.mol⁻¹). En revanche, en bénéficiant des avantages techniques offerts par la pervaporation (technique douce et propre pour l'extraction de traces de composés organiques), il est possible d'améliorer la sélectivité de la récupération des composés souhaités en couplant la pervaporation avec une autre opération

unitaire, comme la condensation fractionnée. Des membranes en poly(diméthylsiloxane) (PDMS) ont été utilisées pour l'extraction de fragrances à partir d'un effluent aqueux de l'industrie des huiles essentielles de parfum (Hue *et al.*, 1993). La pervaporation a été appliquée à la déodorisation des eaux de blanchiment du chou-fleur (Baudot *et al.*, 1998), ainsi qu'à la récupération d'aldéhydes, d'alcools à longues chaînes carbonées, et des esters contenus dans les condensats d'évaporateur de jus d'orange (Blume et Baker, 1990) de jus de pomme (Bengston *et al.*, 1992), et plus récemment à la récupération d'arôme issus de jus de cuisson de crabe (Martinez *et al.*, 2014) ou de condensats issus de la fabrication de thé instantané ou d'extraits de thé (Kanani *et al.*, 2003).

Une étude de Lipnizki *et al.* (2002a et 2002b) s'est intéressée à l'extrapolation à l'échelle industrielle de la pervaporation dans le cas du procédé d'obtention de jus de pommes avec récupération d'arôme. Ainsi, ils estiment le coût de revient d'une opération de récupération d'arômes par pervaporation à environ 0,04 Euro par kilo de jus de pomme dans le cas d'un procédé continu traitant 1000 kg.h⁻¹. Cette étude révèle que le facteur déterminant dans les coûts est la durée de vie de la membrane, plus que son coût initial.

2.2.3. Récupération d'arôme à partir d'effluents gazeux

La récupération d'arôme à partir d'effluents gazeux des industries alimentaires n'est pas très répandue à l'échelle industrielle, les traitements destructifs des odeurs générées par les industries étant jusqu'à présent privilégiés. Néanmoins, le potentiel de certaines technologies pour récupérer sélectivement les composés organiques volatils d'arôme est exploré dans certains brevets et publications, avec des technologies comme la condensation, l'adsorption, l'absorption ou bien l'utilisation de membranes en particulier en perméation de vapeur (Wylock *et al.*, 2015).

2.2.3.1. Condensation

Les composés organiques volatils présents dans un effluent de type gaz ou vapeur sont piégés par condensation, qui peut être fractionnée dans le cas où les pièges froids sont placés à des températures différentes. Cette approche de condensation fractionnée a été appliquée avec succès à des vapeurs issues de la concentration de jus de pommes cajou (fruit de l'anacardier, Brésil), en vue de récupérer des fractions aromatiques à réincorporer au jus concentré (De Lemos Sampaio *et al.*, 2013).

L'utilisation d'azote liquide pour la condensation (cryo-condensation) a fait l'objet de brevets pour la récupération d'arômes à partir d'effluent gazeux issus de la transformation de cacao, noix et café (Budwig *et al.*, 2002 ; Mandralis *et al.*, 2003). Cette technique est énergétiquement coûteuse et n'est financièrement rentable que si l'effluent gazeux contient plus de 5000 ppm de composés organiques volatils à récupérer (Khan et Ghoshal, 2000).

2.2.3.2. Adsorption et Absorption

Pour des effluents gazeux peu concentrés en composés volatils, l'adsorption est davantage appropriée, malgré le coût énergétique de la désorption pour régénérer le support. Le même type de supports que ceux utilisés pour traiter des effluents liquides peuvent être envisagés (cf. § 1.2.2). Dans le cas où l'effluent gazeux est mis en contact avec une phase extractante liquide, il s'agit d'un procédé d'absorption, qui nécessite également une étape de régénération du liquide mais qui présente un intérêt économique si on utilise de l'eau pour de la récupération de composés ayant un caractère hydrophile (Khan et Ghoshal, 2000). L'absorption de vapeurs (issues d'étapes d'évapo-concentration) contenant des composés d'arôme dans des solutions hygroscopiques (eau additionnée de LiBr) combinée à de la distillation est un couplage présenté dans les travaux de Yanniotis *et al.* (2007) montrant le potentiel d'une distillation extractive pour la récupération d'arôme.

2.2.3.3. Perméation de vapeur

L'utilisation de membranes organophiles pour réaliser le traitement d'effluents gazeux ou de vapeurs issues de concentration par évaporation contenant des composés d'arôme permet de réaliser la perméation au travers de la membrane dense et récupérer ensuite les composés grâce à une condensation. L'intérêt industriel pour cette technologie est assez marqué via le grand nombre de brevets déposés à l'échelle européenne et américaine (Jonquière *et al.*, 2002) et en particulier pour récupérer des composés organiques volatils, mais majoritairement pour les domaines de la chimie et pétrochimie (Ohlrogge *et al.*, 2010). Dans le domaine de la récupération d'arôme, Ribeiro *et al.* (2004) ont appliqué la perméation de vapeur et mentionnent que les problématiques de couche de polarisation au voisinage de la membrane dense sont moins importantes que pour un procédé de pervaporation pour lequel l'alimentation est en phase liquide. Le potentiel de la perméation de vapeur pour traiter des effluents des IAA reste encore à explorer grâce à l'émergence de nouvelles générations de membranes (Bolto *et al.*, 2015).

3. Transformation des co-produits des IAA pour l'obtention de composés d'arôme

3.1. Transformation par voie chimique ou thermochimique

La biomasse lignocellulosique constitue une abondante source renouvelable pour produire des biohuiles ou de la fumée à partir desquelles un ensemble de fractions aromatisantes peuvent être extraites. Plusieurs procédés ont proposé de traiter la matière première à haute température (entre 250 et 350°C) mais le coût de ces opérations à température et pression élevées, dont les rendements faibles et des qualités d'huiles médiocres, sont des freins au développement de ces procédés. Par exemple des huiles obtenues à partir de pyrolyse de *Jatropha curcas* montrent une très grande diversité moléculaire. La polarité du solvant et le pH d'extraction vont déterminer les classes chimiques qu'il est possible d'extraire. Les solvants les plus polaires tels que l'acétate d'éthyle étant les plus appropriés à extraire esters, aldéhydes, cétones mais aussi

dérivés furaniques (Kanaujia *et al.*, 2016). Le fractionnement de la biohuile en fractions légère et lourde passe par une extraction par solvant et une séparation par distillation. Cette approche est basée sur l'extraction à chaud ($T \sim 70^{\circ} \text{C}$) de la fraction légère de l'huile avec un solvant d'extraction approprié, suivi d'un traitement par le froid ($T \sim 25^{\circ} \text{C}$) qui conduit à une séparation de phase entre la fraction légère de l'huile et du solvant.

La fumée, ainsi que les produits primaires, sont des mélanges complexes de plusieurs centaines de composés dont environ 400 ont été identifiés (Theobald *et al.*, 2012). Parmi ceux-ci les dérivés du phénol, des composés carbonylés, des alcools, des acides organiques et autres contribuent à la couleur, la saveur et l'arôme typiques d'un produit fumé. La production d'arômes de fumée se compose de trois étapes : i) pyrolyse du bois avec une quantité contrôlée d'oxygène, ii) condensation de la fumée, iii) affinage par des étapes telles que la filtration, la distillation, la décantation, l'ajout d'eau et l'extraction suite à la condensation du produit brut. Certains des paramètres, tels que la teneur en eau du bois, la teneur en oxygène, le temps de réaction et la température, diffèrent entre les processus de fabrication des différents produits primaires aromatisés à la fumée. Ils dépendent des types de réacteurs utilisés, par exemple les réacteurs à lits fluidisés tels que des fours rotatifs ou les réacteurs à vis. Le temps de séjour de la vapeur dépend de la conception du réacteur et vont de quelques minutes à plusieurs heures. Le mode de condensation des vapeurs chaudes a une influence importante sur la composition du produit.

Une caractérisation globale des produits primaires a été établie en séparant les constituants en deux catégories : le solvant utilisé, habituellement de l'eau, et la fraction sans solvant (représentant la partie organique du produit). La teneur en solvant variait de 0% (le produit composé uniquement de matière organique) à 91%. La partie sans solvant est constituée de composés organiques volatils (fraction analysable par chromatographie en phase gazeuse) et les organiques non-volatils. La législation (Règlement CE 2065/2003 et 1321/2013) indique qu'au moins 80% de la partie organique volatile doit être identifiée. Le règlement CE exige en outre qu'au moins 50% des fractions sans solvant (constituée de substances volatiles et des fractions non volatiles) soient identifiées. La fraction non volatile se compose de molécules oligomères qui sont principalement dérivées de la lignine du bois (Bayerbach *et al.*, 2006). Les principaux constituants de la fraction volatile du produit primaire, environ 50% selon les conditions de production, ont été détectés et quantifiés. Les avis de l'EFSA donnent plus de détails sur les composés individuels quantifiés. La description chimique des produits primaires est principalement basée sur les paramètres pH, teneur en eau et niveaux des acides, les composés carbonylés et les dérivés du phénol. Ces données ont contribué à construire des dossiers d'agrément et à une liste positive des arômes de fumée établie par l'EFSA.

Dans le but d'obtenir des arômes de bouillon de viande, différentes méthodes thermochimiques ont été utilisées dont l'hydrolyse avec de l'acide chlorhydrique concentré

conduit à la formation de dérivés indésirables comme le 3-chloro, 1,3 propanediol en particulier. Dans des conditions plus douces (acide chlorhydrique dilué ou hydrolyse enzymatique avec des protéases et peptidases) la production de ces composés est prévenue. Par exemple Jarunrattanasri et *al.*, (2007) réalisent des hydrolyses partielles de concentrés de protéines de son de riz (RBPc) avec une solution aqueuse de HCl 0,5 N à 95°C pendant 12 ou 36 heures (H-RBPc-12 et H-RBPc-36, respectivement). Les composants aromatiques du RBPc ont été caractérisés par chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie (GCO) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. L'analyse GCO est réalisée sur une série composée de dilutions géométrique de raison 3 des extraits concentrés, ce qui permet d'évaluer le facteur de dilution à partir duquel les molécules ne sont plus senties (FD). Cette approche permet aussi le calcul des valeurs d'activité des odeurs ($OAV_x = (X)/\text{seuil de détection olfactif de X dans la matrice considérée}$). Les substances odorantes prédominantes dans la RBPc étaient le 3-méthylbutanal, l'hexanal, la 2-aminoacétophénone, le (E)-2-nonénal, le phénylacétaldéhyde et l' α -damascénone. Parmi ceux-ci, l'odeur de la 2-aminoacétophénone, présente à 59 ng/g dans la RBPc, rappelait l'odeur typique des RBPc. La plupart des substances odorantes prédominantes présentaient des facteurs $\log_3 FD$ plus élevés dans le H-RBPc-36 par rapport à H-RBPc-12. Les composés à impact aromatique de H-RBPc-12 et H-RBPc-36 étaient le 2-méthoxyphénol (guaïacol), la 4-hydroxy-2,5-diméthyl-3 (2H) furanone, la 3-hydroxy-4,5-diméthyl-2 (5H) - furanone (sotolon), la vanilline, le 3-méthylbutanal, le (E)-2-nonénal, le 2-méthoxy-4-vinylphénol (*p*-vinylguaïacol), et l' α -damascenone. Le guaïacol est le composé qui présentait les valeurs d'OAV les plus élevées de 2770 et 17650 dans H-RBPc-12 et H-RBPc-36, respectivement.

Des composés aromatisants pour une base de saveur de bœuf ont aussi été produits (Baek et *al.*, 2001) par extrusion d'hydrolysats enzymatiques de protéine végétale (E-HVP) et ont été analysés en utilisant une analyse de dilution d'extraits d'arôme. Le nombre de composés d'arôme actifs et l'intensité de l'arôme ont été augmentés par l'addition de précurseurs d'arôme avant l'extrusion. Le composé le plus intense était le 2-méthyl-3-furanthiol ayant une note aromatique de riz cuit. Plusieurs furanes contenant du soufre, tels que le 2-méthyl-3-(méthylthio) furane, le 2-méthyl-3-(méthyldithio) furane et le bis (2-méthylfuryl) disulfure ont été détectés à des niveaux élevés de facteurs de dilution (FD). Certaines pyrazines, telles que la 2-éthyl-3,5-diméthylpyrazine, la 2,6-diéthylpyrazine, et la 3,5-diéthyl-2-méthylpyrazine présentaient également des facteurs FD élevés. Le soufre contenu dans les acides aminés et la thiamine étaient sans doute des précurseurs importants de la formation de ces E-HVP.

3.2. Transformation par voie biologique

Le développement de procédés pour la production d'arômes naturels par des voies biologiques a évolué rapidement ces dernières années, avec l'usage d'enzyme et de micro-organismes, parfois à partir de coproduits agro-industriels (Ben Akacha et Gargouri, 2015).

3.2.1. Par voie enzymatique

Autres coproduits importants : les noyaux, ceux d'abricots, de prunes et de cerises sont riches en un précurseur de benzaldéhyde appelé amygdaline. Le benzaldéhyde est un composé d'impact rappelant l'amande amère. Par exemple, plus de 650 tonnes de noyaux d'abricot sont produits par an en Turquie (récolte 2015), en tant que sous-produit de l'industrie des conserves de fruits. La teneur en amygdaline des amandes de noyau d'abricot atteint environ $150 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de poids frais, ce qui signifie un potentiel de 16 g de benzaldéhyde par kg d'amande. L'effet du broyage, du trempage et de la cuisson sur la dégradation de l'amygdaline en prunasine, benzaldéhyde cyanohydrine et HCN a été étudié, de même que la libération de ces cyanures dans l'eau de trempage (Tunçel *et al.*, 1995). L'étape clé de cette opération est l'élimination du groupement cyanyle de la cyanohydrine de benzaldéhyde (ou mandelonitrile) par une hydroxynitrile lyase (EC 4.1.2.47). Les abricots sauvages (*Prunus armeniaca* L.) ont émergé comme source potentielle d'hydroxynitrile lyase capable de convertir les cyanonitriles en benzaldéhyde naturel (Bhalla *et al.*, 2017) mais la fermentation, par *Rhizopus oligosporus* (utilisé dans la production traditionnelle de tempeh en Indonésie) ou d'autres micro-organismes capables de produire l'hydroxynitrile lyase, permet de convertir plus efficacement le mandelonitrile. Une analyse du potentiel cyanogénétique total (TCP), des glycosides cyanogéniques et des cyanogènes non glycosidiques a ainsi été effectuée sur un certain nombre de lots de noyaux traités différemment. Les paramètres étaient : la taille des particules, le temps et la température de trempage, la présence d'une microflore naturelle et la durée de la cuisson. De grandes réductions ont été obtenues pour les trois valeurs mesurées, c'est-à-dire à partir du TCP initial de $85 \mu\text{mol/g}$ et jusqu'à environ $2\text{-}4 \mu\text{mol/g}$. Cependant, aucun des produits obtenus n'a été considéré comme sûr pour la consommation humaine, c'est-à-dire qu'une désintoxication par fermentation doit y être ajoutée. En fait on trouve dans l'huile essentielle issue de l'amande du noyau d'abricot des concentrations assez faibles de benzaldéhyde si un traitement avec une activité enzymatique n'est pas appliqué. Le benzaldéhyde est un composé qui peut être extrait et concentré par pervaporation (Lamer *et al.*, 1996). Suivant le mode d'extraction d'autres composés d'arôme sont extraits tels des lactones, des pyrazines et d'autres aldéhydes d'intérêt (Zhou *et al.*, 2016).

3.2.2. Par fermentation

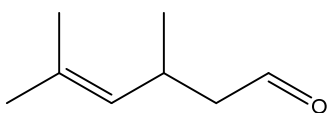
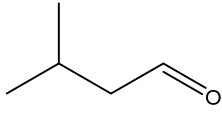
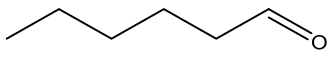
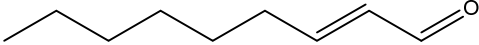
L'industrie alimentaire est source de coproduits solides dont certains peuvent être disponibles en grandes quantités, c'est le cas des enveloppes de café. Leur fermentation peut être mise en œuvre pour la production d'arômes (Pandey *et al.*, 2000). Par exemple, il a été montré (Medeiros *et al.*, 2006) que par fermentation à l'état solide, à l'échelle pilote, *Ceratocystis fimbriata* cultivé sur des coques de café était capable de produire des esters avec des arômes fruités. Dans l'espace libre d'un réacteur à tambour, des composés comme l'isobutyrate d'éthyle ($3,00 \mu\text{mol.L}^{-1}$), l'acétate d'isobutyle ($5,25 \mu\text{mol.L}^{-1}$) ou le butyrate

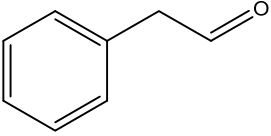
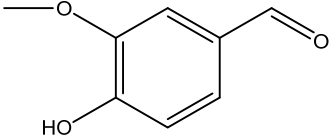
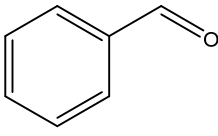
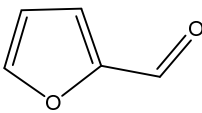
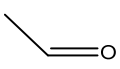
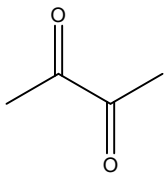
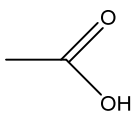
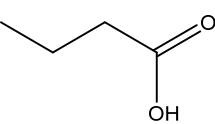
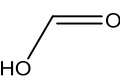
d'éthyle ($2,75 \mu\text{mol.L}^{-1}$), bien que l'ester principal produit soit l'acétate d'éthyle ($472 \mu\text{mol.L}^{-1}$) qui a une valeur ajoutée moindre. Ces esters peuvent être adsorbés à la sortie du réacteur sur des résines de type XAD₂ ou Tenax. Les résines XAD₂ donnent les meilleurs résultats avec respectivement des facteurs de concentration de 2,38, de 3,90 et de 1,76 pour les trois premiers composés.

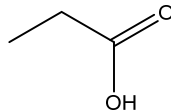
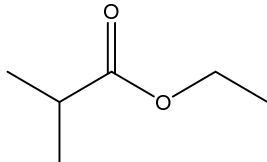
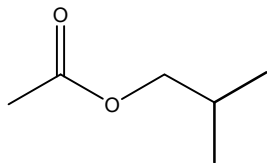
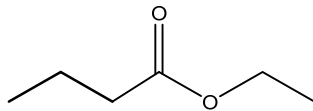
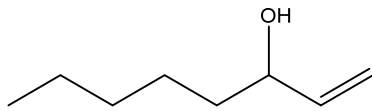
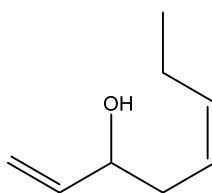
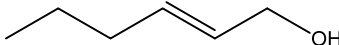
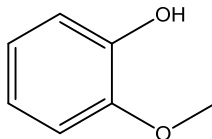
D'autres exemples sont rapportés sur des marcs de tomates et de poivrons, il a été possible de produire, avec *Trichoderma atroviride* ou *Aspergillus sojae* de l'octène-1, ol-3 composé d'impact du champignon de Paris et divers composés oxygénés en C8 (Z)-1,5 octadiène-3-ol, (E)-2-octénal, et (E)-2-octénol (Güneşer et Yüceer, 2017) mais à des niveaux qui restent très faibles (moins de 1mg.L^{-1}).

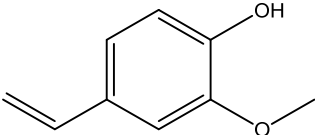
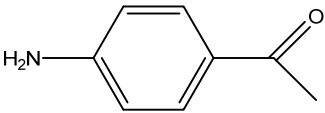
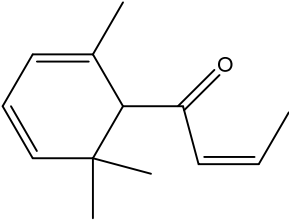
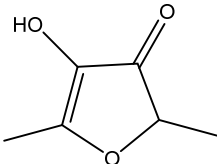
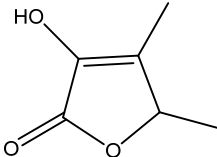
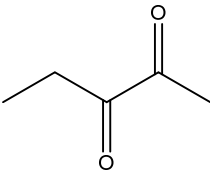
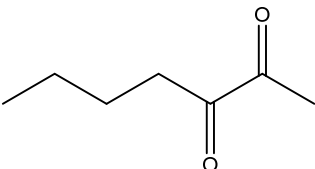
Les coproduits de de sucrerie, comme des mélanges de bagasse de canne à sucre / mélasse de betterave à sucre, peuvent aussi être utilisés pour produire un mélange de composés d'arômes fruités par fermentation solide avec *Kluyveromyces marxianus*, qui a l'avantage d'être un micro-organisme GRAS (Generally Recognized As Safe). Une étude visant à améliorer la production et la sélectivité en esters à trois échelles (0,5, 4,5 et 22 L) en utilisant des résidus non stérilisés a permis la production des composés volatils totaux de 120 mg par gramme de substrat sec (g^{-1} ITS). L'opération fed-batch a favorisé les plus fortes augmentations de la teneur en esters jusqu'à $57 \text{mg d'ester.g}^{-1}$ ITS (Martínez *et al.*, 2018).

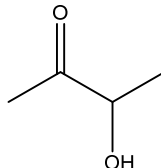
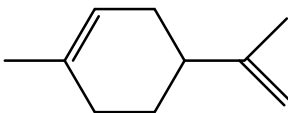
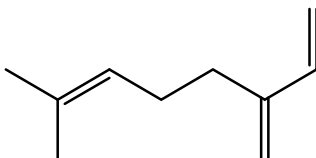
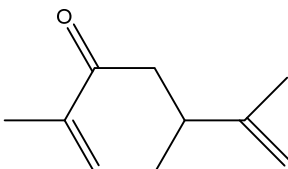
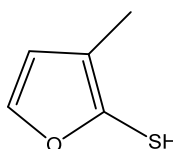
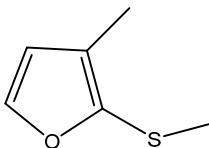
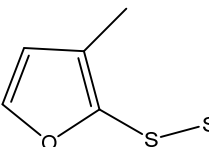
Tableau 6.I. Exemples de composés d'arômes pouvant être produits et valorisés à partir de coproduits et effluents des IAA.

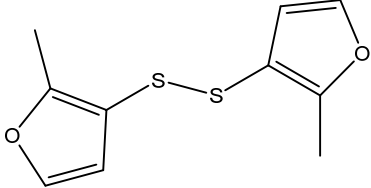
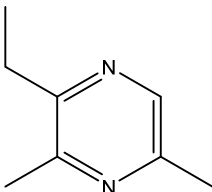
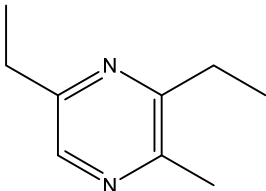
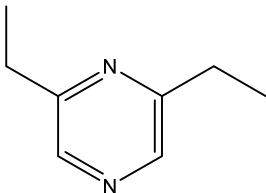
Composé	Structure	Source	Arôme
Aldéhydes			
(E)-2-octénal (citronellal)		Fermentation marc tomate / poivron	Citrus, légèrement boisé
3-méthylbutanal (isovaléraldéhyde)		Hydrolyse de concentré protéiques de son de riz	Bouillon de viande
hexanal			Arôme vert, herbacé, punaise
(E)-2-nonénal			Floral, violette

phénylacétaldéhyde			Floral, jacinthe
vanilline			Vanille
benzaldéhyde		Conversion enzymatique de noyaux d'abricot	Amande amère
furfural		<i>Starter distillates</i> (SDL)	Caramélisé, pain
acétaldéhyde		<i>Starter distillates</i> (SDL)	Pomme verte, frais
diacétyl			Beurre
Acides carboxyliques			
acide acétique		<i>Starter distillates</i> (SDL)	Piquant, vinaigre
acide butyrique			Rance
acide formique			Piquant

acide propanoïque			Piquant, acide, lait fermenté
Esters			
isobutyrate d'éthyle		Fermentation de coques de café	Fruité
acétate d'isobutyle			Banane
butyrate d'éthyle			Fruité, ananas
Alcools / phénols			
octène-1, ol-3		Fermentation de marc tomate / poivron	Champignon de Paris
(Z)-1,5-octadiène- 3-ol		Fermentation de marc tomate / poivron	Vert, végétal, herbacé
(E)-2-octénol		Fermentation marc tomate / poivron	Herbacé, sous-bois
2-méthoxyphénol (guaïacol)		Hydrolyse de concentré protéiques de son de riz	Fumée, médicinal, phénolique

2-méthoxy-4-vinylphénol (<i>p</i> -vinylguaïacol)		Hydrolyse de concentré protéiques de son de riz	Boisé, Balsamique
Cétones			
2-aminoacétophénone		Hydrolyse de concentré protéiques de son de riz	Animal, floral, tabac
α -damascénone			Rose
4-hydroxy-2,5-diméthyl-3 (2H) furanone (furanéol®)		Hydrolyse de concentré protéiques de son de riz	Fraise
3-hydroxy-4,5-diméthyl-2 (5H) -furanone (sotolon)		Hydrolyse de concentré protéiques de son de riz	Fenugrec
2,3 pentane dione		Strater distillates (SDL)	Beurre
2,3-heptanedione			Beurrée, animal

3-hydroxybutanone (acétoïne)			Beurre
Terpènes			
D-limonène		Extraction effluents issus de production d'huiles essentielles et/ou jus d'agrumes	Citron
myrcène			Citrus, balsamic
carvone			Menthe ou Cumin suivant l'isomère
Composés soufrés			
2-méthyl-3-furanthiol		Extrusion hydrolysats enzymatiques de protéines végétales	Riz cuit
2-méthyl-3-(méthylthio) – furane			Viandée
2-méthyl-3-(méthyldithio) furane			Viandé

bis (2-méthylfuryl) disulfure			Viandé
précurseurs de thiols Cys-3SH et GSH-3SH	Divers thiols à faible seuil olfactif	Extraction marc de raisin	Diverses odeurs : buis, fruits exotiques, café etc. suivant le précurseur
Pyrazines			
2-éthyl-3,5- diméthylpyrazine		Extrusion hydrolysats enzymatiques de protéines végétales	Grillé
3,5-diéthyl-2- méthylpyrazine			Grillé, noisette
2,6-diéthylpyrazine			Pomme de terre frites

4. Conclusions

Les coproduits de l'industrie agro-alimentaire représentent une ressource importante de précurseurs d'arômes et d'arômes d'intérêt. Leur exploitation nécessite de bien connaître leur composition pour évaluer au mieux quels composés d'arôme pourraient être synthétisés ou extraits à partir de ces substrats. Suivant les composés, des procédés enzymatiques ou fermentaires peuvent être mis en œuvre et dans le cas de la fermentation, le développement à grande échelle de fermentations solides représente une opportunité pour la transformation des

coproduits solides. Un problème majeur est celui de l'obtention de concentrations suffisantes de ces composés pour une exploitation économique. Même si une large gamme de procédés peut aujourd'hui être mise en œuvre, beaucoup de ces composés d'arômes sont toxiques pour les micro-organismes utilisés, constituant un frein important au développement industriel, et les technologies d'extraction *in situ* de ces composés dans les milieux de fermentation pour lever ce verrou restent peu implémentées à l'échelle industrielle.

Si les procédés d'extraction par distillation, hydrodistillation et extraction par solvant sont les plus traditionnels, les procédés de séparation membranaires ou par adsorption offrent aujourd'hui des perspectives prometteuses en terme de sélectivité et d'efficacité énergétique. Ce sont sans aucun doute des technologies à déployer plus largement dans le cadre d'une économie circulaire des composés carbonés.

Définitions

Arôme : « molécule organique de faible masse molaire (inférieure à 400 g/mol), dont la pression partielle dans les conditions normales de température et de pression est suffisamment élevée pour que cette molécule soit partiellement à l'état gazeux et puisse au contact des récepteurs olfactifs provoquer un stimulus ».

Substance aromatisante naturelle : substance aromatisante obtenue par des procédés physiques, enzymatiques ou microbiologiques appropriés, à partir de matières d'origine végétale, animale ou microbiologique prises en l'état ou après leur transformation pour la consommation humaine par un ou plusieurs des procédés traditionnels de préparation des denrées alimentaires dont la liste figure à l'annexe II du règlement (CE) No 1334/2008. Les substances aromatisantes naturelles correspondent aux substances qui sont naturellement présentes et ont été identifiées dans la nature. RÈGLEMENT (CE) No 1334/2008.

Starter distillates (SDL) : surnageants de culture de ferments lactiques pouvant fournir par distillation des composés d'arôme de beurre (ex. diacétyl et 2,3 pentane dione), utilisés en tant qu'ingrédients alimentaires.

Distillation en *Spinning Cone Column* : méthode de distillation sous pression réduite à basse température utilisant des colonnes à cône rotatif, utilisée par exemple pour la récupération des arômes du vin lors de l'étape de désalcoolisation.

Hydrodistillation : procédé consistant à chauffer jusqu'à ébullition de l'eau en présence de matériel végétal, de façon à vaporiser les composés d'arômes à une température inférieure à leur température d'ébullition et les récupérer sous forme d'huile essentielle après condensation de la vapeur et séparation de phase. La phase aqueuse contenant les composés aromatiques les plus polaires peut être récupérée et valorisée dans les cosmétiques avec la dénomination « hydrolat » ou « eau florale ».

Pervaporation : procédé de séparation de mélanges liquides basé sur le transfert sélectif de matière à travers une membrane dense. Au cours de cette opération, le perméat est vaporisé puis condensé sur une paroi froide ; mais, contrairement à la distillation, seule une faible partie de la charge subit ce changement d'état. Il en résulte que ce mode de séparation est plus économe en énergie que la distillation (Clément et Jonquière 2001). La pervaporation fait intervenir les phases d'adsorption, diffusion et désorption. Dans certains cas, si la charge est sous forme vapeur, la mise en œuvre du procédé de pervaporation peut être réalisé en disposant les modules directement au contact de la vapeur. Ce dernier mode de fonctionnement est habituellement désigné sous le terme de « perméation de vapeur ».

Valeurs d'activité des odeurs : $OAV_x = (X)/\text{seuil de détection olfactif de X dans la matrice considérée.}$

Références

- Arctander S (1994). *Perfume and flavor chemicals*. Allured publishing corporation, Carol Stream, IL, USA.
- Baek HH, Kim CJ, Ahn BH, Nam HS, Cadwallader KR (2001). Aroma extract dilution analysis of a beeflike process flavor from extruded enzyme-hydrolyzed soybean protein. *J. Agri. Food Chem.*, **49**: 790-793
- Barbe AM., Bartley JP, Jacobs AL, Johnson AR (1998). Retention of volatile organic flavour/fragrance components in the concentration of liquid foods by osmotic distillation. *J. Mem. Sci.*, **145**: 67-75.
- Baudot A, Souchon I, Martin N, Marin M (1998). Application de la pervaporation au traitement d'effluents des industries alimentaires: extraction de composés d'arôme des eaux de blanchiment du chou-fleur. *Ind. Alim. Agric.*, **17**: 115.
- Baudot A, Flourey J, Smorenburg HE (2001). Liquid-liquid extraction of aroma compounds with hollow fiber contactor. *AIChE J.*, **47**: 1780-1793.
- Bayerbach R., Nguyen VD, Schurr U, Meier D (2006). Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **77**: 95-101.
- Ben Akacha N, Gargouri M (2015). Microbial and enzymatic technologies used for the production of natural aroma compounds: Synthesis, recovery modeling, and bioprocesses. *Food Bioprod. Process.*, **94**: 675-706.
- Bengtsston E, Trägårdh G, Hallström B (1992). Concentration of apple juice aroma from evaporator condensate using pervaporation. *Lebensm. Wiss. Technol.*, **25**: 29.
- Belisario-Sánchez YY, Taboada-Rodríguez A, Marín-Iniesta F, Iguaz-Gainza A, López-Gómez A (2012). Aroma recovery in wine dealcoholization by SCC distillation. *Food Bioprocess Technol.*, **5**: 2529-2539.
- Bhalla TC, Asif M, Smita K (2017). Purification and characterization of cyanogenic β -glucosidase from wild apricot (*Prunus armeniaca L.*). *Process Biochem.* **58**: 320–325.
- Blume I, Baker RW (1990). Treatment of evaporator condensates by pervaporation. *US Patent N 4952751*.
- Bolto B, Hoang M, Gray SR, Xie Z (2015). New generation vapour permeation membranes. In Basile A, Khayet AF. *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*. Woodhead Publishing, Oxford, 247-273.
- Bonnafox H, Roland A, Rémond E, Delpech S, Schneider R, Cavelier F (2017). First identification and quantification of S-3-(hexan-1-ol)-gamma-glutamyl-cysteine in grape must as a potential thiol precursor, using UPLC-MS/MS analysis and stable isotope dilution assay. *Food Chem.*, **237**: 877-886.
- Bourseau P, Massé A, Cros S, Vandanjon L, Jaouen P (2014). Recovery of aroma compounds from seafood cooking juices by membrane processes. *J. Food Eng.* **128**: 157-166.
- Budwig C, Temperini M, Rushmore D (2002). Volatile nut aroma and flavor compositions, and recovery thereof. *US Patent N 20020071890 A1*.
- Clément R, Jonquière A (2001). Pervaporation. *Tech. Ingé.*, J 2820

- Cros S, Lignot B, Razafintsalama C, Jaouen P, Bourseau P (2004). Electrodialysis desalination and reverse osmosis concentration of an industrial mussel cooking juice: Process impact on pollution reduction and on aroma quality. *J. Food Sci.*, **69**: 435-442.
- De Lemos Sampaio K, Camarão Telles Biasoto A, Nascimento Marques EJ *et al.* (2013). Dynamics of the recovery of aroma volatile compounds during the concentration of cashew apple juice (*Anacardium Occidentale L.*). *Food Res. Int.*, **51**: 335-43.
- Di Cesare LF, Nani R, Bertolo G (1987). Utilization of apolar sorbents for the recovery of fruit juice aroma. *Technol. Alim.*, **9**: 35.
- Edris A (2003). Recovery of volatile aroma components from aqueous waste streams using an activated carbon column. *Food Chem.*, **82**: 195-202.
- Ericsson AP, Mathews RF, Teixeira AA *et al.* (1992). Recovery of grapefruit oil constituents from processing waste water using styrene-divinylbenzene. *J. Food Sci.*, **57**: 186-189.
- Gabelman A, Hwang ST, Krantz WB (2005). Dense gas extraction using a hollow fiber membrane contactor: experimental results versus model predictions. *J. Mem. Sci.* **257**: 11-36.
- Garcia E, Gozálvez JM, Lora J (2002). Use of reverse osmosis as a preconcentration system of waste leaching liquid from the citric juice production industry. *Desalination*, **148**: 137-142.
- Gascons-Viladomat F, Souchon I, Athès V *et al.* (2006). Membrane air-stripping of aroma compounds. *J. Mem. Sci.* **277**: 129-136.
- Güneşer O, Yüceer YK (2017). Biosynthesis of eight-carbon volatiles from tomato and pepper pomaces by fungi: *Trichoderma atroviride* and *Aspergillus sojae*. *J. Biosci. Bioeng.*, **123**: 451-459.
- Hasanoğlu A, Rebolledo F, Plaza A *et al.* (2012). Effect of the operating variables on the extraction and recovery of aroma compounds in an osmotic distillation process coupled to a vacuum membrane distillation system. *J. Food Eng.*, **111**: 632-41.
- Hue X, Charbit G, Charbit F (1993). La pervaporation appliquée au traitement des rejets des distilleries d'huiles essentielles. *Réc. Prog. Gén. Proc.*, **30**: 309.
- Jarunrattanasri A, Theerakulkait C, Cadwallader KR (2007). Aroma components of acid-hydrolyzed vegetable protein made by partial hydrolysis of rice bran protein. *J. Agric. Food Chem.* **55**: 3044-3050.
- Jonquière A, Clément R, Lochon P *et al.* (2002). Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *J. Food Sci.*, **206**: 87-117.
- Kanani DM, Nikhade BP, Balakrishnan P *et al.* (2003). Recovery of valuable tea aroma components by pervaporation. *Indus. Eng. Chem. Res.*, **42**: 6924-6932.
- Kanaujia PK, Naik DV, Tripathi D *et al.* (2016). Pyrolysis of *Jatropha curcas* seed cake followed by optimization of liquid-liquid extraction procedure for the obtained bio-oil. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **118**: 202-224.
- Khan FI, Kr Ghoshal A (2000). Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss. Prevent. Proc.*, **13**: 527-545.
- Lamer T, Spinnler HE, Souchon I *et al.* (1996). Extraction of benzaldehyde from fermentation broth by pervaporation. *Process Biochem.*, **31**: 533-542.
- Lipnizki F, Olsson J, Tragardh G (2002a). Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: simulation and performance. *J. Food Eng.*, **54**: 183-195.

- Lipnizki F, Olsson J, Tragardh G (2002b). Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry Part 2: optimisation and integration. *J. Food Eng.*, **54**: 197-205.
- Mandralis Z, Yunker KA, Westfall S (2003). Coffee aroma recovery process and aroma product. *Patent AU2003271317*.
- Martinez R, Sanz MT, Beltran S (2014). Pervaporation investigation of recovery of volatile compounds from brown crab boiling juice. *Food Sci. Technol. Int.*, **20**: 511–526.
- Martínez O, Sánchez A, Font X *et al.* (2018). Enhancing the bioproduction of value-added aroma compounds via solid-state fermentation of sugarcane bagasse and sugar beet molasses: Operational strategies and scaling-up of the process. *Biores. Technol.*, **263**: 136–144.
- Medeiros AB, Pandey A, Vandenberghe LP *et al.* (2006). Production and recovery of aroma compounds produced by solid-state fermentation using different adsorbents. *Food Technol. Biotechnol.*, **44**: 47–51.
- Ohlrogge K, Wind J, Brinkmann T (2010). Membranes for recovery of volatile organic compounds. In: Drioli E, Giorno L. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Oxford, 213-242.
- Pandey A, Soccol CR, Nigam P *et al.* (2000). Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. *Biochem. Eng. J.*, **6**: 153–162.
- Pangarkar VG, Kishore WM, Keshavan N (1997). Recovery of dissolved essential oils from condensate waters of Basil and Mentha arvensis distillation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **69**: 362-366.
- Pierre FX, Souchon I, Marin M (2001). Recovery of sulfur aroma compounds using membrane-based solvent extraction. *J. Mem. Sci.*, **187**: 239-253.
- Rajagopalan N, Cheryan M, Matsuura T (1994). Recovery of diacetyl by pervaporation. *Biotechnol. Tech.*, **8**: 869-872.
- Ribeiro Jr CP, Lage PLC, Borges, CP (2004). A combined gas-stripping vapour permeation process for aroma recovery. *J. Mem. Sci.*, **238**: 9-19.
- Richard H (1992). *Les arômes alimentaires*. Tec & Doc – Lavoisier, Paris.
- Rincon-Delgadillo MI, Lopez-Hernandez A, Wijaya I *et al.* (2012). Diacetyl levels and volatile profiles of commercial starter distillates and selected dairy foods. *J. Dairy Sci.*, **95**: 1128–1139.
- Saffarionpour S, Ottens M (2018). Recent advances in techniques for flavor recovery in liquid food processing. *Food Eng. Rev.*, **10**: 81–94.
- Souchon I, Pierre FX, Athès-Dutour V *et al.* (2002a). Pervaporation as a deodorization process applied to food industry effluents: recovery and valorisation of aroma compounds from cauliflower blanching water. *Desalination*, **148**: 79-85.
- Souchon I, Pierre FX, Samblat S *et al.* (2002b). Recovery of aroma compounds from tomato industry effluent using membrane-based solvent extraction. *Desalination*, **148**: 87-92.
- Souchon I, Athès V, Pierre FX *et al.* (2004). Liquid-liquid extraction and air stripping in membrane contactor: application to aroma compounds recovery. *Desalination*, **163**: 39-46.
- Theobald A, Arcella D, Carere A *et al.* (2012). Safety assessment of smoke flavouring primary products by the European Food Safety Authority. *Trends Food Sci. Tech.*, **27**: 97-108.

Tunçel G, Nout MJR, Brimer L (1995). The effect of grinding, soaking and cooking on the degradation of amygdalin of bitter apricot seeds. *Food Chem.*, **53**: 447-451.

Vandanjon L, Cros S, Bourseau P *et al.* (2002). Recovery by nanofiltration and reverse osmosis of marine flavours from seafood cooking waters. *Desalination*, **144**: 379-385.

Villegas TR, Tonidandel L, Fedrizzi B *et al.* (2016). Novel technological strategies to enhance tropical thiol precursors in winemaking by-products. *Food Chem.*, **207**: 16-19.

Yanniotis S, Tsitziloni K, Dendrinis G *et al.* (2007). Aroma recovery by combining distillation with absorption. *J. Food Eng.*, **78**: 882-87.

Walha K, Ben Amar R, Massé A *et al.* (2011). Aromas potentiality of tuna cooking juice concentrated by nanofiltration. *LWT - Food Sci. Technol.*, **44**:153-57.

Wylock C, Eloundou Mballa PP, Heilporn C *et al.* (2015). Review on the potential technologies for aromas recovery from food industry flue gas. *Trends Food Sci. Technol.*, **46**: 68-74.

Zhou B, Wang Y, Kang J *et al.* (2016). The quality and volatile-profile changes of Longwangmo apricot (*Prunus armeniaca* L.) kernel oil prepared by different oil-producing processes: Quality and volatile-profile changes of apricot (*Prunus Armeniaca* L.) kernel oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **118**: 236-243.