

Stratégie de couplage entre la Spectrométrie de Masse et la Chromatographie-Olfactométrie

Pascal Tournayre, Caroline Thomas, Frédéric Mercier, Nathalie Kondjoyan
et Jean-Louis Berdagué

Dans le but de caractériser la fraction volatile odorante des matières premières, des produits ou des atmosphères, il est nécessaire d'utiliser différentes possibilités de couplages entre la chromatographie en phase gazeuse, la spectrométrie de masse et l'olfactométrie. En effet, pour comprendre les qualités et les défauts d'odeur, il est indispensable (i) d'avoir une **vision exhaustive** sur les substances odorantes que contiennent ou désorbent les produits analysés et (ii) d'être capable **d'identifier avec certitude** la ou les substances odorantes d'intérêt, souvent présentes à l'état de traces. Pour cela, plusieurs possibilités de couplages doivent être mises en œuvre dans un ordre bien défini : c'est la stratégie de couplage que nous allons présenter.

Pour avoir une vision exhaustive de la composition de la fraction volatile odorante, nous avons développé une instrumentation unique de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et à l'olfactométrie à 8 voies (GC-MS/8O). Cette instrumentation permet de réaliser l'analyse synchrone d'effluves chromatographiques par un jury de 8 flaireurs. Dans ces conditions, 8 aromagrammes individuels sont acquis en seulement 35 minutes. Grâce au développement d'un logiciel spécifique « AcquiSniff® », l'information contenue dans ces aromagrammes va être utilisée pour construire l'aromagramme du panel des flaireurs. Cet aromagramme global est un signal sensoriel stabilisé peu sensible aux différences de performances individuelles (anosmie, intensité, durée de perception, description sémantique) classiquement observées lors des épreuves de GC-O. Pratiquement, l'expérience montre que les analyses de GC-MS/8O permettent de détecter un maximum de composés volatils odorants en une seule analyse. L'information sensorielle ainsi acquise est bien sûr physiquement couplée et synchronisée avec la spectrométrie de masse ; ce qui conduit déjà à proposer des structures pour les composés volatils odorants non co-élués pondéralement bien représentés dans les extraits.

Grâce à l'aromagramme du panel de flaireurs, qui permet de repérer rapidement les zones odorantes les plus intensément perçues et qui informe sur la manière dont elles ont été décrites, il est possible de focaliser les efforts d'identification sur des zones odorantes particulières. Cependant, les substances recherchées sont souvent co-éluées et il n'est pas possible de proposer systématiquement une structure à l'issue d'une analyse par GC-MS/8O.

Pour Identifier avec certitude les substances odorantes présentes dans n'importe quelle zone de l'aromagramme du panel de flaireurs, nous mettons en œuvre deux équipements complémentaires. Il s'agit :

- d'un couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse capable de fonctionner dans deux configurations chromatographiques différentes (au moyen d'un système automatisé de vannes multiples et de régulateurs de flux). La première est un couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse / olfactométrie monovoie classique (GC-MS/O) qui permet de retrouver la ou les zones d'intérêt perçue(s) avec le système d'olfactométrie multivoies précédemment décrit. La seconde configuration est utilisée pour traiter en détail ces zones en réalisant une analyse chromatographique bidimensionnelle de type « Heartcut » couplée bien sûr à la spectrométrie de masse et à l'olfactométrie monovoie (GC-GC-MS/O). Dans ces conditions, l'analyste s'affranchit des problèmes de co-élutions rencontrés en GC-MS/8O et en GC-MS/O puisque deux colonnes de polarité différente sont successivement utilisées pour séparer les analytes. La mise en phase des signaux de spectrométrie de masse et d'olfactométrie permet alors de proposer

une structure chimique pour expliquer chaque zone odorante... si toutefois le signal instrumental est suffisamment intense pour fournir un spectre de masse exploitable !

- d'un équipement de chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle systématique couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol (GCxGC-MStof) qui, grâce à sa séparation bidimensionnelle, sa déconvolution numérique des spectres co-élus ainsi qu'à ses très bonne résolution et sensibilité, permet d'accéder à l'identification détaillée des molécules candidates présentes à l'état d'ultra traces dans les parties « odeur actives » des aromagrammes.

Afin de confirmer ces identifications et ne laisser subsister aucun doute sur les identifications réalisées, il est cependant indispensable de co-injecter les composés purs lorsqu'ils sont disponibles ou de les faire synthétiser le cas échéant.

27^{ème} Congrès de la Société Française de Spectrométrie de Masse, Clermont Ferrand, 13-16 septembre 2010.