



Évaluation des apports de la spectrométrie de masse haute résolution et des techniques chromatographiques multidimensionnelles aux problématiques analytiques de la parfumerie

Pierre-Alain Remy

► To cite this version:

Pierre-Alain Remy. Évaluation des apports de la spectrométrie de masse haute résolution et des techniques chromatographiques multidimensionnelles aux problématiques analytiques de la parfumerie. Chimie analytique. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. NNT : 2022UPSL016 . tel-04007670

HAL Id: tel-04007670

<https://pastel.hal.science/tel-04007670>

Submitted on 28 Feb 2023

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.

**Evaluation des apports de la spectrométrie de masse
haute résolution et des techniques chromatographiques
multidimensionnelles aux problématiques analytiques
de la parfumerie**

Soutenue le :

Mr Pierre-Alain REMY

Le 29 Mars 2022

Ecole doctorale n° 388

**Chimie Physique et Chimie
Analytique de Paris Centre**

Spécialité

Chimie Analytique

Composition du jury :

Xavier, FERNANDEZ

Professeur d'université, Institut de Chimie
de Nice, Université Côte d'Azur

Président du Jury

Emilie, DESTANDAU

Professeure, Université d'Orléans

Rapporteur

Carlo, Bicchi

Professeur, Université de Turin

Rapporteur

Esmeralda, Cicchetti

Directrice des laboratoires,
Payan Bertrand

Examineur

Christophe, PERES

Responsable Recherche analytique
Parfums, Chanel

Examineur

Jérôme, VIAL

Maître de Conférence, ESPCI Paris PSL

Directeur de thèse

Table des matières

TABLE DES MATIERES.....	III
REMERCIEMENTS	IX
LISTE DES PUBLICATIONS	XI
LISTE DES COMMUNICATIONS	XII
LISTE DES ABREVIATIONS	XIII
INTRODUCTION	3
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR L'ANALYSE DES PARFUMS ET DES MATIERES PREMIERES DE PARFUMERIE	7
1 Histoire succincte de la parfumerie	9
2 Problématiques analytiques de la parfumerie	10
3 Analyses des parfums et des matières premières.....	10
4 Les outils à disposition pour réaliser les analyses chromatographiques.....	12
CHAPITRE II : ETAT DE L'ART SUR LA SPECTROMETRIE DE MASSE, LES ALLERGENES DE FRAGRANCES ET L'ABSOLUE DE ROSE.....	15
1 La spectrométrie de masse haute résolution.....	17
1.1 Principe de la spectrométrie de masse	17
1.2 Définition de la résolution.....	18

Table des matières

1.3	Analyseurs de masse basse ($R < 2000$) et moyenne résolution ($2000 < R < 10000$)	19
1.4	Analyseurs de masse haute résolution ($R > 10000$)	24
2	L'apport quantitatif : l'analyse des composés allergisants	30
3	L'apport qualitatif : enrichir les connaissances, le cas de l'absolue de rose ..	33
3.1	Terminologie	33
3.2	Etudes antérieures sur la composition chimique de la rose	34
	CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES.....	47
1	La chromatographie en phase gazeuse couplée à un quadripôle et un FID	49
1.1	Système utilisé pour l'analyse avec une colonne apolaire	49
1.2	Système utilisé pour l'analyse avec une colonne polaire	50
1.3	Système utilisé pour les analyses à haute température	51
2	La chromatographie en phase gazeuse couplée à un QTOF	52
3	La chromatographie en phase gazeuse couplée à un Orbitrap.....	53
3.1	Méthode pour l'étude des allergènes avec la haute résolution	53
3.2	Méthode pour l'étude de la fraction volatile avec colonne apolaire en ionisation électronique (EI)	54
3.3	Méthode pour l'étude de la fraction volatile avec colonne apolaire en ionisation chimique (CI)	54
3.4	Méthode pour l'étude de la fraction volatile avec colonne polaire en EI.....	55
3.5	Méthode pour l'étude de la fraction volatile avec une séparation haute température en EI.....	55
3.6	Méthode pour l'étude de la fraction volatile avec une séparation haute température en CI.....	55

Table des matières

4	La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle	56
5	La chromatographie en phase liquide couplée à un Orbitrap	57
6	La chromatographie en phase liquide couplée à un CAD.....	58
7	Retraitement des données.....	58
 CHAPITRE IV : ETUDE COMPARATIVE DE SPECTROMETRES DE MASSE A HAUTE RESOLUTION ET D'UN SPECTROMETRE DE MASSE BASSE RESOLUTION POUR LE DOSAGE DES ALLERGENES DANS DES MATRICES DE PARFUMERIE.		
1	Contexte de l'étude.....	63
2	Apport de la spectrométrie de masse haute résolution pour l'analyse qualitative et quantitative des allergènes	63
3	Conclusion de l'étude	86
 CHAPITRE V : ETUDE DE LA FRACTION VOLATILE DE MATIERES PREMIERES NATURELLES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE HAUTE RESOLUTION.....		
1	Contexte de l'étude amélioration des connaissances.....	95
2	Méthodologie d'identification	97
3	Analyse par chromatographie en phase gazeuse.....	97
3.1	Analyse GC-FID : détermination de la fraction massique	97
3.2	Analyse par GC-MS	99
3.3	Analyse par GC-HRMS	100
3.4	Identification d'inconnus volatils en haute résolution	102
3.5	Analyse HTGC	123
4	Conclusion	129

Table des matières

CHAPITRE VI : ETUDE DE LA FRACTION NON-VOLATILE DES MATIERES PREMIERES NATURELLES A L'AIDE DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE HAUTE RESOLUTION	132
1 Contexte de l'étude.....	134
2 Méthodologie d'identification des inconnus non-volatils.....	134
3 Analyse par chromatographie en phase liquide	135
3.1 Développement de la méthode chromatographique	135
3.2 Estimation de la fraction massique non-volatile	147
3.3 Référencement des nouveaux composés détectés	150
3.4 Identification des composés non-volatils référencés.....	152
3.5 Travail complémentaire sur les triglycérides	155
4 Conclusion	155
CONCLUSION GENERALE.....	158
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	162
ANNEXES	191
1 Tableau des composés recensés dans la rose.....	191
2 Données supplémentaires 1 de la publication sur l'analyse des allergènes par HRMS, tableau des fenêtres de SIM.....	259
3 Données supplémentaires 2 de la publication des allergènes par HRMS, tableau non-exhaustif des interférents matricielle pour chaque allergène	262
4 Données supplémentaires 3 de l'analyse des allergènes par HRMS, Profils d'exactitude de la matrice A	264

Table des matières

5	Données supplémentaires 4 de l'analyse des allergènes par HRMS, Profils d'exactitude de la matrice F.....	279
6	Données supplémentaires 1 de l'article sur l'identification d'esters de la rose	297
7	Données supplémentaires 2 de l'article de l'identification d'esters de la rose	304
8	Macro Excel d'hypothèse d'identification des triglycérides.....	309
	LISTE DES FIGURES	315
	LISTE DES TABLEAUX.....	321

Remerciements

Remerciements

Je tiens à commencer ces remerciements par mon directeur de thèse Jérôme Vial, qui me suit depuis ma deuxième année de L'ESPCI, avec qui j'ai partagé ces années de thèse et qui a été d'un grand soutien tout au long de ces trois années.

Je remercie également José Dugay, qui comme Jérôme me suit depuis ma deuxième année de l'ESPCI, et qui s'inquiète toujours pour les étudiants avec lesquels il travaille tout en permanence de bonne humeur et avec le sourire.

Je continue ces remerciements par Christophe Pérès, qui m'a conseillé tout au long de ces trois années, pour nos échanges plus sportifs également ainsi que pour nos débats qui parfois avaient ni queue ni tête.

Je tiens à remercier également Nathalie David pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et aux conseils donnés pour mon futur.

Je remercie de plus Elise Corbi pour ses conseils, sa supervision et nos différentes discussions que ce soit autour d'un café ou à d'autres moments.

Je remercie également Elise Sarrazin pour sa supervision et nos discussions autour de la recherche des composés naturels.

Je remercie la professeure Emilie Destandau pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse, son rapport qui est un plaisir à lire après ces trois ans de travaux ainsi que pour nos échanges lors de ma soutenance.

Je remercie également le professeur Carlo Bicchi pour avoir accepté aussi de rapporter ce travail, votre rapport était un plaisir à lire tout comme nos échanges lors de la soutenance.

Je remercie le professeur Xavier Fernandez pour avoir présidé mon jury de soutenance ainsi que d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse ainsi que pour nos débats lors de la soutenance.

Je remercie de plus le docteur Esméralda Cicchetti pour avoir accepté d'examiner ce travail, les nombreux commentaires sur mon manuscrit ainsi que notre discussion lors de la soutenance.

Remerciements

Je remercie chaleureusement aussi le groupe crocodile, pour nos différentes sorties, échanges et qui m'ont fait ressentir une ambiance chaleureuse lors de la fin de ce travail de thèse.

Je remercie également ma famille qui a été d'un support immense tout au long de cette thèse et qui m'ont permis d'aller beaucoup mieux à des moments compliqués.

Je remercie spécialement ma fiancée Agathe Mocellin, qui a été d'un support constant et sans qui ce travail n'aurait sans doute jamais vu le jour. Merci aussi d'avoir passé des étapes, qui sont à mes yeux importantes, de la vie de couple et d'avoir accepté de rester à mes côtés au cours de cette thèse.

Je finirai par remercier tous les autres membres de mes laboratoires pour toutes nos différentes discussions, débats et travaux, et je remercie également mes amis qui ont écouté mes différents maux et m'ont soutenu lors de cette thèse.

Liste des publications

Liste des publications

Remy P-A, Pérès C, Dugay J, Corbi E, David N, Vial J., How high-resolution mass spectrometry can help for the accurate quantification of difficult fragrance allergens. Flavour Fragr J. 2020;00:1–13. <https://doi.org/10.1002/ffj.3639>

Remy P-A, Sarrazin E, Pérès C, Dugay J, David N, Vial J. Identification of novel compounds in rose absolute with gas chromatography/high-resolution mass spectrometry. Flavour Fragr J. 2022;00:1–11. doi:10.1002/ffj.3692

Liste des communications

Liste des communications

Communications orales :

- Remy P-A, Pérès C, Dugay J, Corbi E, David N, Vial J., “How high-resolution mass spectrometry can help for the accurate quantification of difficult fragrance allergens” at the “International Webinar on Mass Spectrometry and Separation Techniques” held on March 06, 2021 | Webinar (Online Meeting)
- Remy P-A, Pérès C, Dugay J, Corbi E, David N, Vial J., « Comment la Spectrométrie de masse haute-résolution peut aider pour la quantification exacte des allergènes de parfumerie difficiles », à SEP 21, 5-7 Octobre 2021

Liste des abréviations

Liste des abréviations

AGC	Contrôle de gain automatique
ALS	Automatic liquid sampler
amu	Masse atomique
APCI	Ionisation chimique à pression atmosphérique
APPI	Photo-ionisation à pression atmosphérique
CAD	Détecteur d'aérosols chargés
CAS	Chemical Abstracts Services
CE	Comité européen
CFT	Capillary flow technology
CMR	Cancérogène, mutagène ou toxique
CSSC	Comité scientifique pour la sécurité du consommateur
Da	Dalton
DC	Courant continu
DEDL	Détecteur évaporatif à diffusion de lumière
EC	European committee
EI	Etalon interne
EN	Norme européenne
ESI	Electrospray

Liste des abréviations

FID	Détecteur à ionisation de flamme
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GC-GC	Chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelles en heart-cut
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à spectromètre de masse
GC-O	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un olfactomètre
GCxGC	Chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelles compréhensive
HRMS	Spectromètre de masse haute résolution
HT	Haute température
HTGC	Chromatographie en phase gazeuse haute température
i.d.	Diamètre interne
IFRA	Agence internationale de la fragrance
IR	Infra-rouge
ISO	International Standard Organisation
ISTD	Internal standard
IT	Temps d'injection
KI	Kovats index
LC	Chromatographie en phase liquide
LC-MS	Chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse

Liste des abréviations

LRI	Indice de rétention linéaire
LRMS	Spectromètre de masse basse résolution
MRM	Multiple reaction monitoring
MS	Spectromètre de masse
<i>m/z</i>	Rapport masse sur charge
PFTBA	Perfluorotributylamine
Q	Quadripôle
QMS	Spectromètre de masse quadripolaire
QQQ	Triple quadripôle
QTOF	Quadripôle-Temps de vol
R	Résolution
RF	Radiofréquence
RI	Indice de rétention
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RT	Temps de rétention
SCCNFP	Scientific Committe on Cosmetic and Non-Food Products
SCCS	Scientific Committee on consumer safety
SIM	Single ion monitoring
SRM	Single reaction monitoring

Liste des abréviations

TIC	Total Ion Current
TOF	Temps de vol
UV	Ultraviolet
Vis	Visible

Liste des abréviations

Introduction

Le marché mondial du parfum ne cesse de croître au fil des années. En effet, le chiffre d'affaires annuel du secteur de la parfumerie est passé de 38,1 milliards de dollars américain en 2013 à 46,5 milliards de dollars en 2021 (estimé).¹ De plus, il est estimé que ce chiffre d'affaires dépassera les 50 milliards de dollars en 2024, signifiant une augmentation d'environ 10 milliards de dollars entre 2016 et 2024.¹ En 2018, la partie parfum représentait 11 milliards d'euros du chiffre d'affaires de cette année-là (41,8 milliards de dollars).² En 2016, la production d'articles de parfumeries et d'hygiènes s'élevait à 18 milliards d'euros en France, sur un chiffre d'affaires du secteur de la parfumerie de 39,7 milliards de dollars.^{1,3} La France représente donc un des acteurs majeurs du secteur de la parfumerie, par ses industries emblématiques telles que Chanel et Dior par exemple.

Comme la présence des produits de la parfumerie augmente sur le marché, ceux-ci sont de plus en plus surveillés (contraintes réglementaires). Ces contraintes réglementaires deviennent plus strictes avec une augmentation du nombre de composés réglementés et des concentrations limites de plus en plus faibles. De plus, ces réglementations varient selon les pays. Ainsi, connaître la composition des matières premières utilisées ainsi que celle de ses produits finis est donc essentiel pour l'industrie de la parfumerie. Le terme composition comprend deux facettes : l'identité et la quantité des composés en présence.

Pour connaître la composition de ses matières premières et produits finis, l'industrie de la parfumerie dispose d'un éventail de plusieurs techniques d'analyse, que ce soit la chromatographie ou bien de mesures physico-chimiques (couleur, densitométrie, réfraction). Dans ce manuscrit seules les techniques chromatographiques sont abordées. Les plus communément utilisées sont la chromatographie en phase gazeuse (GC) et la chromatographie en phase liquide (LC) auxquelles sont couplées des détecteurs tels que le détecteur à ionisation de flamme (FID) pour la GC, le détecteur à absorption ultraviolet-visible (UV-vis) pour la LC ou encore le spectromètre de masse (MS) pour les deux chromatographies. Dans l'industrie de la parfumerie, l'instrumentation

Introduction

couplée à un spectre de masse la plus utilisée est un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse basse résolution (GC-LRMS), généralement à analyseur quadripolaire.

Depuis le début des années 2000, un nouveau type d'analyseur de masse se répand sur le marché et dans les laboratoires d'analyses : les analyseurs de masse haute résolution. A l'heure actuelle, la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) est peu utilisée pour les analyses de routine dans l'industrie de la parfumerie. Quelle serait la plus-value à utiliser la HRMS pour l'analyse des matières premières et des produits finis ?

Ces analyseurs permettent d'obtenir la masse exacte des fragments des analytes. Cette précision en masse permet de distinguer des fragments qui sont isobariques en basse résolution. En effet, il arrive que des analytes d'intérêts et d'autres ingrédients de la matrice produisent des fragments isobares en basse résolution et aient la même rétention chromatographique. La quantification des analytes est alors biaisée. Ce cas est fréquent, par exemple, pour l'analyse des allergènes de fragrance. Quel serait alors l'apport des analyseurs de masse haute résolution pour la quantification des allergènes ?

Ces analyseurs de masse haute résolution détectent les fragments en masse exacte avec une haute précision également. Cette haute précision de la masse exacte permet d'attribuer une unique formule brute à ces fragments. Ces formules brutes peuvent ainsi aider à identifier des composés dans les matières premières. Quel est l'apport des analyseurs de masse haute résolution pour enrichir les connaissances sur les matières premières de parfumerie ?

Dans ce manuscrit, les problématiques analytiques de parfumerie sont évoquées dans un premier temps. Puis l'état de l'art de la spectrométrie de masse, de l'analyse des allergènes de fragrance ainsi que celui de la composition de l'absolue de rose sont exposés. Les instrumentations et les méthodes d'analyse utilisées sont par la suite présentées. L'apport de différentes technologies d'analyseur en masse haute résolution est ensuite illustré à travers trois parties. Tout d'abord, cet apport est évalué d'un point de vue quantitatif et qualitatif sur une problématique importante du secteur : l'analyse des allergènes dans les matières premières et produits finis. Dans un deuxième temps, l'apport de la spectrométrie de masse haute résolution pour l'amélioration de la

Introduction

connaissance des produits est illustré grâce à l'identification de composés inconnus contenus dans la fraction volatile d'extraits naturels. Enfin le troisième apport se concentre sur le développement d'une stratégie visant à l'enrichissement des connaissances pour la fraction non-volatile.

Introduction

Chapitre I : Etat de l'art sur l'analyse des parfums **et des matières premières de parfumerie**

Chapitre I : Etat de l'art sur l'analyse des parfums et des matières premières de parfumerie

Chapitre I : Etat de l'art sur l'analyse des parfums et des matières premières de parfumerie

1 Histoire succincte de la parfumerie

Les hommes se sont parfumés dès l'antiquité, en particulier les grecs et les égyptiens⁴, soit pour séduire soit pour les vertus médicinales que procuraient ceux-ci. Les techniques de production restèrent cependant rudimentaires durant des siècles, les produits étant broyés, pilés, bouillis et imprégnés de matières grasses (huiles ou graisses). La découverte de l'alcool éthylique au début de la Renaissance, plus le perfectionnement de l'alambic pour faciliter la distillation permirent d'obtenir un nouveau support aux parfums. En Europe, l'utilisation de solutions alcoolisées comme diluant de parfums remonte au XIV^e siècle, siècle qui marque également le début des industries de parfums grassoises. Les parfums étaient principalement destinés aux cuirs en particulier les gants. Naquit alors une profession spécifique, celle de Maîtres Gantiers et Parfumeurs⁵. De nouvelles techniques pour recueillir l'essence des fleurs se sont alors développées, en particulier à Grasse, qui devint la capitale du parfum.

La création de l'eau de Cologne par Jean-Marie Farina fut l'une des étapes majeures dans l'histoire du parfum. Cette création fut possible par les progrès des techniques de distillation des alcools obtenus par fermentation. Ces alcools de haute teneur alcoolique, sont relativement neutres d'un point de vue olfactif et permettent une meilleure solubilisation et stabilisation des fragrances. Avec la disparition de la corporation des maîtres gantiers parfumeur en 1791, due à la loi le Chapelier, la maison du parfum fut créée⁴. La deuxième moitié du XIX^e siècle marqua la démocratisation du parfum avec la fabrication en série, l'apparition de grands magasins et le développement de produits de synthèse (coumarine, héliotropine, vanilline, ionones)⁶. Cela permit également l'arrivée de nouveaux acteurs de la parfumerie et ouvrit de nouvelles possibilités aux parfumeurs. En 1911, Paul Poiret créa la marque *les Parfums de Rosine*, ce qui initia la génération des couturiers-parfumeurs ainsi que la parfumerie moderne.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'analyse des parfums et des matières premières de parfumerie

2 Problématiques analytiques de la parfumerie

Pour évaluer la qualité des matières premières et des parfums, des normes nationales européennes ou internationales ont été publiées et sont régulièrement mises à jour⁷⁻¹⁵. La norme ISO 11021⁸ explique comment déterminer la teneur en eau des huiles essentielles par la méthode de Karl Fisher. La norme ISO 279¹⁰ décrit la méthode de référence pour déterminer la densité des huiles essentielles à 20°C. Lorsqu'aucune norme n'existe pour la parfumerie, le domaine peut s'appuyer sur des normes ou des recommandations existantes dans d'autres domaines connexes tels la pharmaceutique¹⁶ ou l'alimentaire. C'est par exemple le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)¹⁷. Ces différents documents aident l'opérateur à prendre des décisions quant aux résultats qu'il doit rendre.

Cependant, les matrices parfumantes restent des matrices complexes, par conséquent certains résultats peuvent être difficiles à valider par un analyste. Un des cas couramment rencontrés dans le monde de la parfumerie concerne l'analyse des allergènes¹⁸. La problématique des allergènes est une de celles rencontrées en parfumerie, puisque des ingrédients de la matrice ont le même temps de rétention que des allergènes (coélutions) que ce soit en analyse en chromatographie en phase gazeuse avec une colonne apolaire ou une colonne polaire. En plus d'avoir un temps de rétention similaire, ces ingrédients peuvent produire des fragments ayant un rapport masse sur charge (m/z) identique aux fragments de l'allergène coélué (fragments isobariques). Ceci ne permet pas de rendre un résultat valide à la suite d'une analyse GC-MS avec un spectre de masse basse résolution. Les difficultés évoquées avec l'exemple de l'analyse des allergènes, sont des problématiques typiques rencontrées avec les matrices parfumantes pour les différents critères à évaluer.

3 Analyses des parfums et des matières premières

L'analyse des matières premières de parfumerie a été résumée, recensée et traitée dans la thèse d'Esmeralda Cicchetti¹⁹ soutenue en 2017. Ainsi, plusieurs critères principaux sont à considérer par un analyste pour vérifier une matière première et ils peuvent être élargis à l'analyse des parfums. Ces critères sont :

Chapitre I : Etat de l'art sur l'analyse des parfums et des matières premières de parfumerie

- les propriétés organoleptiques : l'odeur pour ce qui concerne l'industrie de la parfumerie,
- les propriétés physico-chimiques : aspect, couleur, densité¹⁰, teneur en eau⁸, pouvoir rotatoire¹¹, indice de réfraction¹² ...,
- les indices : d'acides¹³, d'esters^{14,15} ...,
- l'indice de peroxyde pour l'oxydation des matières²⁰,
- la composition de composés clés (identification et quantification),
- la teneur des composés réglementés et naturellement présents (allergènes, furocoumarines ...) ou provenant de pollution ou de la conséquence du procédé de transformation (pesticides, solvants résiduels, phtalates, HAP, ...).

Ces critères sont également résumés dans la Figure 1. Ces analyses sont réalisées avant l'approbation d'une matière première ou la mise sur le marché des parfums.

Chapitre I : Etat de l'art sur l'analyse des parfums et des matières premières de parfumerie

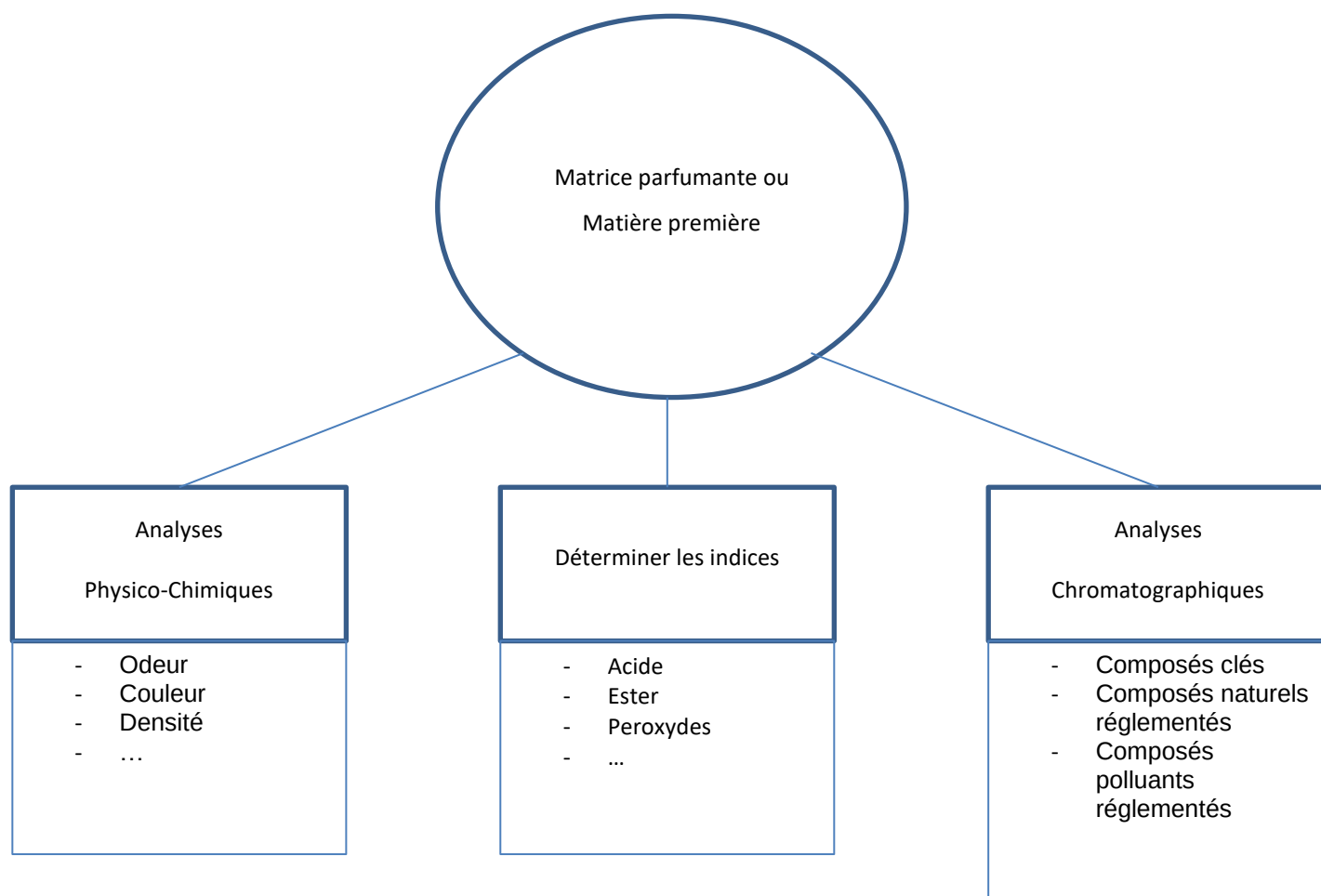


Figure 1 : Résumé des problématiques analytiques de parfumerie

4 Les outils à disposition pour réaliser les analyses chromatographiques

Plusieurs outils sont à disposition pour vérifier les matières premières et les parfums (Figure 2). Différentes instrumentations peuvent être utilisées, que ce soit pour la séparation chromatographique (en phase gazeuse²¹ ou en phase liquide^{22,23}) ou pour les détecteurs associés (FID²⁴, UV-visible^{22,23}, spectromètre de masse²¹).

Différentes stratégies peuvent être adoptées : l'analyste peut utiliser des analyses complémentaires, par exemple des séparations sur phase apolaire et polaire en chromatographie en phase gazeuse²⁵, pour éviter des problèmes de coélutions ou alors utiliser la méthodologie des ajouts dosés^{26,27} pour pouvoir quantifier certains analytes dans des matrices. Plusieurs outils de retraitement peuvent être employés : avec

Chapitre I : Etat de l'art sur l'analyse des parfums et des matières premières de parfumerie

l'intégration de l'informatique aux appareils d'analyse, le traitement de l'information est devenu un point essentiel. La déconvolution²⁸ du signal est l'un des outils les plus utilisés pour séparer les signaux de composés. Couplée à des logiciels d'identification, la déconvolution aide à identifier les composés présents dans les matières premières et les parfums en utilisant des bibliothèques spectrales.

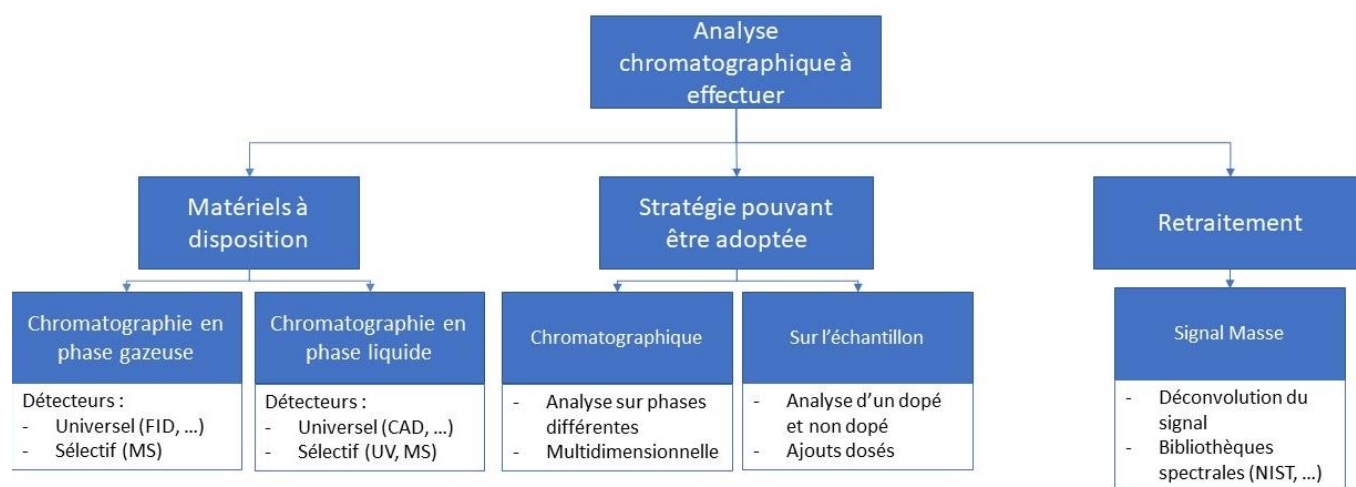


Figure 2 : Outils à disposition pour obtenir le résultat d'une analyse par chromatographie, liste non-exhaustive

Chapitre I : Etat de l'art sur l'analyse des parfums et des matières premières de parfumerie

**Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de
masse, les allergènes de fragrances et l'absolue
de rose**

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

1 La spectrométrie de masse haute résolution

1.1 Principe de la spectrométrie de masse

Thomson²⁹, Aston³⁰ et Dempster sont reconnus comme les pionniers de la spectrométrie de masse. Le spectromètre de masse (MS) est le système communément utilisé pour identifier et quantifier des composés. Lorsqu'un analyte arrive dans le MS, il est ionisé et éventuellement fragmenté. La détection consiste en la mesure de l'intensité du signal après séparation des composés ionisés et des fragments dans l'analyseur selon leur rapport masse sur charge (m/z). La valeur m/z est une variable adimensionnée dans laquelle la masse de l'ion, exprimée en masse atomique (amu), est divisée par le nombre de charge de l'ion. La masse atomique correspond à 1/12 de la masse de l'isotope le plus abondant du carbone, le ^{12}C , et synonyme du dalton (Da). L'ensemble des intensités de ces rapports m/z constitue le spectre de masse de l'analyte. Le principe du MS est expliqué dans l'œuvre de De Hoffmann³¹ et l'article de Griffiths³². Griffiths³² retrace les grandes avancées de la spectrométrie de masse au cours du 20^{ème} siècle, allant de la première source à ionisation électronique, en 1918, jusqu'au bombardement par atomes rapides (FAB) en 1981.

La Figure 3 illustre le principe du spectromètre de masse. Trois étapes sont impliquées en spectrométrie de masse : l'ionisation (dans la source), la séparation et la détection des ions : tous les spectromètres de masse ont donc un agencement commun.

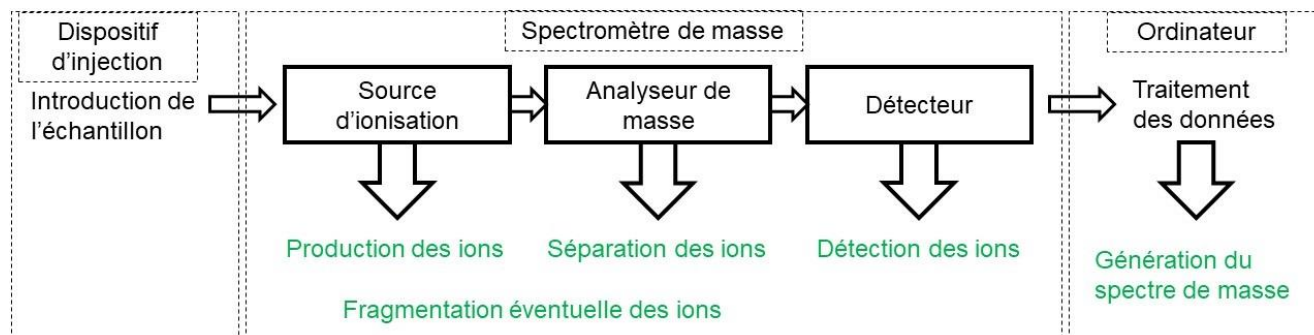


Figure 3 : Schéma du fonctionnement d'un spectromètre de masse

La source d'ionisation convertit les molécules d'échantillon neutres en ions en phase gazeuse, qui sont séparés en fonction de leur m/z par l'analyseur. Le détecteur

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

mesure et amplifie le courant d'ion des ions résolus en masse. Le système d'acquisition de données enregistre, traite, conserve et affiche les données sous forme de spectre de masse.

Le spectre de masse d'une molécule est représenté par un graphique représentant l'abondance de l'ion (en ordonnées) en fonction de m/z (en abscisses). Le pic au m/z présentant la plus grande intensité est appelé pic de base. Il peut résulter de l'ion de la molécule entière, appelé ion moléculaire, mais ce n'est pas obligatoire. Le pic de base est arbitrairement assigné à une abondance relative de 100%. L'intensité du pic est donnée en pourcentage par rapport au pic de base. L'ion moléculaire est généralement accompagné par plusieurs pics pour des m/z plus faibles, les fragments d'ions. L'intensité relative exprime l'abondance des ions et aide à comparer les spectres de masses.

Plusieurs sources d'ionisation sont disponibles selon la technique chromatographique utilisée. En GC, la source la plus fréquente est l'ionisation électronique (EI)³³, avec une énergie d'ionisation de 70 eV. Le principe de la GC ne sera pas rappelé ici et le lecteur peut en trouver une description par exemple dans Eiceman³⁴, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Le couplage entre le GC et les spectromètres de masse a fait l'objet de nombreux travaux, qui ont été résumés dans différentes revues^{33,35,36}. En LC, les sources d'ionisations les plus courantes sont l'ionisation à électrobuliseur ou « electrospray » (ESI), l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et la photo-ionisation à pression atmosphérique (APPI). Le principe de la LC ne sera pas non plus rappelé dans ce manuscrit. Le couplage entre la LC et les spectromètres de masses a été largement étudié, et est évoqué dans différentes revues³⁷⁻⁴⁰.

1.2 Définition de la résolution

Le but essentiel du spectromètre de masse étant le triage des ions suivant leur rapport m/z , une de ses qualités principales est sa « résolution », c'est-à-dire son aptitude à séparer des ions de m/z très voisins.

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Deux pics adjacents de même hauteur sont suffisamment séparés pour pouvoir déterminer leur surface et leur position s'ils forment entre eux une vallée de 10% par rapport à leur hauteur ; les deux pics se coupent alors à 5% de leur hauteur. (Figure 4)

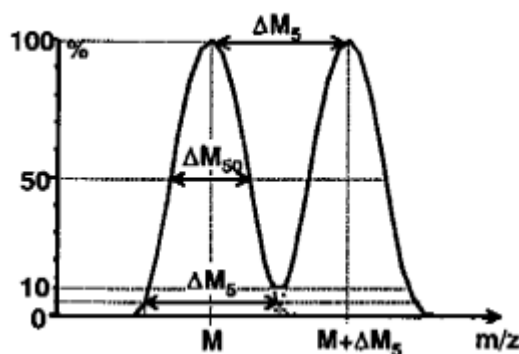


Figure 4 : Illustration de pics suffisamment séparés, vallée de 10% par rapport à leur hauteur, se coupant à 5% de leur hauteur avec M la masse et ΔM_5 la largeur à 5% de la hauteur et ΔM_{50} la largeur à 50% de la hauteur du pic ⁴¹

En considérant deux pics adjacents d'intensités environ égales et tels que la vallée entre les pics est $<10\%$ de l'intensité des pics, le pouvoir de résolution de l'appareil est défini par Équation 1.

$$R = \frac{M}{\Delta M_5}$$

Équation 1 : Equation du pouvoir de résolution

Il existe deux catégories importantes de spectromètres de masse :

- les appareils à basse résolution ($R < 2000$) qui fournissent des spectres dits à basse résolution,
- les appareils à haute résolution ($R > 10000$). Cette classe d'appareils peut mesurer la valeur de m/z d'un ion avec suffisamment de précision pour déterminer sa composition atomique.

1.3 Analyseurs de masse basse ($R < 2000$) et moyenne résolution ($2000 < R < 10000$)

Les analyseurs de masse utilisent différents principes physiques. La sélection du système MS dépend de plusieurs facteurs, dont le rapport facilité d'utilisation/prix qui

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

représente un des aspects clés juste après les différences techniques. En général, les analyseurs sont divisés en deux catégories basées sur un ensemble de propriétés. Les analyseurs fonctionnant selon un mode séquentiel permettent seulement aux ions d'une valeur de m/z donnée d'être transférés au détecteur à un temps donné. Ce sont des instruments à déviation magnétique ou des quadripôles (Q). Au contraire, des analyseurs, tels que le temps de vol (TOF), permettent des transmissions en simultané de tous les ions d'une plage de masse donnée. Une tendance actuelle dans le développement des analyseurs est la combinaison de plusieurs de ces derniers en série. On retrouve par exemple le triple quadripôle et plus récemment des instruments hybrides tel que le QTOF qui permettent la génération et la sélection de fragments grâce à la présence d'une chambre de collision. Les caractéristiques principales pour mesurer les performances d'un analyseur de masse sont : 1) les limites de gamme en masse (gamme dynamique) ; 2) la vitesse d'analyse ; 3) la transmission ; 4) la précision en masse ; 5) la résolution.

1.3.1 Le simple quadripôle (Q)

Le principe du quadripôle a été décrit en premier par Paul et Steinwedel⁴² en 1953. Les simples quadripôles linéaires sont constitués de quatre électrodes en forme de cylindres parallèles ou de tiges hyperboliques. La transmission massique est réalisée à l'aide du mouvement vibratoire stable des ions dans un champ électrique oscillatoire à haute fréquence, créé par la combinaison d'un courant continu (DC) et d'un potentiel radiofréquence (RF) sur ces électrodes⁴³⁻⁴⁵. Les tiges opposées sont connectées en paire électriquement. Les deux paires ont, à chaque instant, un potentiel de même amplitude, mais de signe opposé. Quand un ion entre dans l'espace contenu entre les électrodes, il oscille dans les directions x et y , dont l'amplitude dépend de la fréquence du potentiel appliqué et de la masse de l'ion. Ainsi, un ion chargé positivement est attiré par l'électrode négative. Si le potentiel change de signe, l'ion va changer de direction évitant de se décharger sur la tige. A des valeurs données de DC et potentiels RF, seuls les ions correspondant à une certaine gamme très étroite de m/z ont une trajectoire stable et peuvent atteindre le détecteur, tandis que les autres sont éliminés. Le mouvement d'un ion traversant le quadripôle est décrit par la théorie de l'équation de Mathieu.⁴⁶

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Le quadripôle est un analyseur qui ne dépend pas de l'énergie cinétique des ions sortant de la source. Les seules exigences sont :

- le temps de traversée de l'analyseur des ions doit être court, comparé au temps nécessaire pour passer d'une masse à une autre,
- le délais inter-scan, *i.e.* le temps entre un scan et le suivant, doit être faible.

Le spectromètre de masse quadripolaire (QMS) est un dispositif dit de « scan », capable de suivre une valeur de m/z à la fois, à travers une gamme de masse définie (les gammes de m/z peuvent aller de 25 à 2000 amu). Son utilisation en mode balayage entraîne une diminution de la sensibilité (faible « duty cycle » $\approx 0,1\%$) qui peut être faiblement augmentée lorsque la gamme de masse est réduite, ou alors en opérant en mode « single ion monitoring » (SIM), mode dans lequel on choisit un nombre limité d'ions à détecter. Le « duty cycle » correspond au temps nécessaire pour acquérir le signal dans un réglage donné. Dans un tel mode d'opération, le QMS a un « duty cycle » de 100%.

1.3.2 Le temps de vol (TOF), basse et moyenne résolution

En 1946, Stephens a introduit le principe de l'analyseur TOF⁴⁷. Mais ce n'est qu'en 1955 que Wiley et McLaren⁴⁸ ont publié un modèle de TOF linéaire, qui plus tard a été le premier instrument commercial. Le concept du TOF est le suivant : les ions de différentes m/z sont dispersés pendant leur vol le long d'un champ libre de longueur connue. La Figure 5 est le schéma d'un TOF linéaire. Après avoir été formés par une source d'ion continue ou à impulsion et accélérés par un champ électrique, les ions arrivent dans la zone de vol par paquets. Ils sont ensuite accélérés à travers le tube de vol par un différentiel de potentiels appliqué entre une électrode et une grille d'extraction. Après la zone d'accélération, tous les ions ayant le même rapport m/z possèdent la même énergie cinétique. Ils entrent dans une zone sans champ, et atteignent le détecteur positionné à l'autre extrémité du tube de vol avec une vitesse dépendant de leur rapport m/z . Les ions partent donc au même instant et les plus petits rapports arrivent au détecteur avant les plus grands.

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Un tel instrument, où les ions traversent le tube de vol directement du point de leur production au détecteur, est appelé un TOF « linéaire » (Figure 5). Dans ce cas, le temps de vol des ions peut être exprimé ainsi :

$$t = \frac{L}{v} = L^2 \sqrt{\frac{m}{2qU}} \propto \sqrt{\frac{m}{z}}$$

Équation 2 : Equation du temps de vol des ions

Où L est la longueur de la région à champ libre, v est la vitesse des ions après accélération, m est la masse de l'ion, q est la charge de l'ion, U la différence de potentiel électrique d'accélération, et z l'état de charge. Cette équation montre que plus l'ion est lourd plus il sera lent à atteindre le détecteur pour une charge donnée.

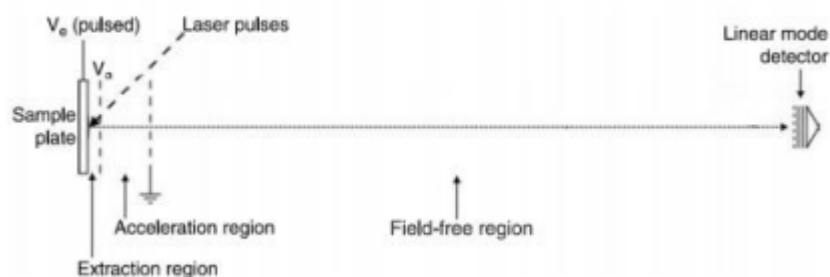


Figure 5 : Schéma de principe du TOF linéaire⁴⁹

1.3.3 Les analyseurs en tandem

La spectrométrie de masse en tandem, MS-MS ou MS² consiste en l'association de deux analyseurs en série. Lorsqu'il s'agit de deux analyseurs quadripolaires reliés par une cellule de collision, on parle alors de triple quadripôle (QQQ). Lorsqu'un TOF et un quadripôle sont reliés par une cellule de collision, il s'agit alors d'un QTOF.

Plusieurs modes de fonctionnement sont disponibles pour ces détecteurs (Figure 6) en dehors des modes Scan et SIM classiques :

- le mode produit : permet de sélectionner un ion parent en focalisant le premier quadripôle sur son rapport m/z . Les ions fils issus de la fragmentation de cet ion

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

parent dans la cellule de collision sont analysés en mode scan dans le second quadripôle pour le QQQ ou dans le TOF pour un QTOF. Ce mode permet d'obtenir un spectre de fragmentation spécifique de l'ion parent. Ce mode a cependant un défaut car si deux composés produisant le même ion parent coéluent, le spectre obtenu ne sera pas spécifique à l'un des composés,

- le mode précurseur : ne peut être réalisé qu'avec le QQQ et permet de choisir un ion fils dans le second quadripôle en mode SIM, et de remonter à son ion parent par le premier quadripôle en mode Scan. Seuls les composés produisant ces deux ions ne pourront pas être distingués s'ils sont coélués,
- le mode perte de neutre : accessible qu'en QQQ, permet d'obtenir le spectre des ions parents capables de se fragmenter en générant un fragment neutre de masse spécifique. Dans ce cas les analyseurs balayent simultanément une gamme de masse en mode Scan avec un décalage de masse constant équivalent à la perte de neutre que l'on souhaite suivre,
- les modes SRM et MRM (« Single » ou « Multiple Reaction Monitoring » en anglais) : accessibles qu'avec le QQQ, sont utilisés généralement à des fins d'analyse quantitative. Un ion parent est choisi dans le premier quadripôle (mode SIM) et un (SRM) ou plusieurs (MRM) ions fils formés sont détectés dans le second quadripôle de manière spécifique (mode SIM).

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

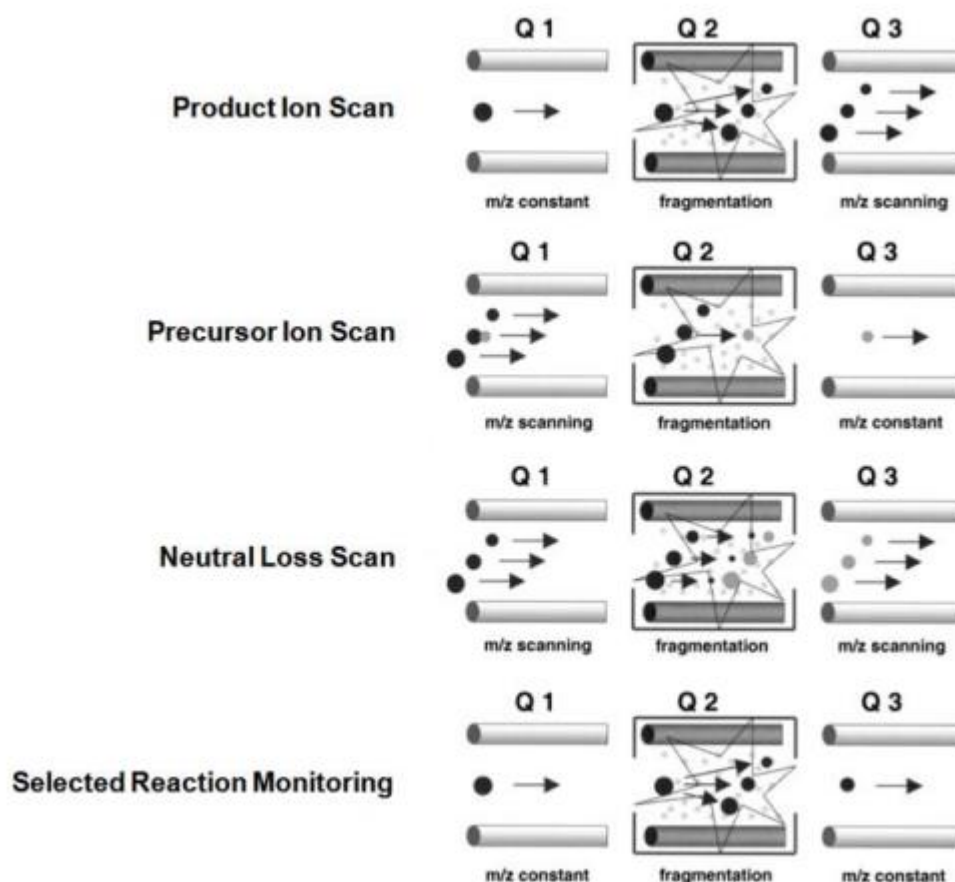


Figure 6 : Schémas des modes opératoires pouvant être utilisés pour un spectromètre de masse triple quadripôle⁴⁹

1.4 Analyseurs de masse haute résolution ($R > 10000$)

En 1.2, il a été indiqué qu'un analyseur est considéré comme un analyseur de haute résolution lorsque sa résolution était supérieure à 10000. Selon le dernier livre des éditeurs de Bioanalysis⁵⁰ et la revue de Xian⁵¹, il existe plusieurs types d'analyseurs haute résolution : le TOF, le FT-ICR (« Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance » en anglais) et l'Orbitrap. Les systèmes à haute résolution les plus communément utilisés sont le QTOF et l'Orbitrap. Ces deux systèmes ont des technologies de mesure des masses différentes. L'intérêt des analyseurs haute résolution par rapport à ceux à basse résolution est de pouvoir distinguer des fragments en masse exacte qui seraient regroupés avec un

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

analyseur de masse à résolution unitaire. La précision en masse permet également de déterminer les possibles compositions chimiques des fragments. Ces informations sont illustrées dans la Figure 7.

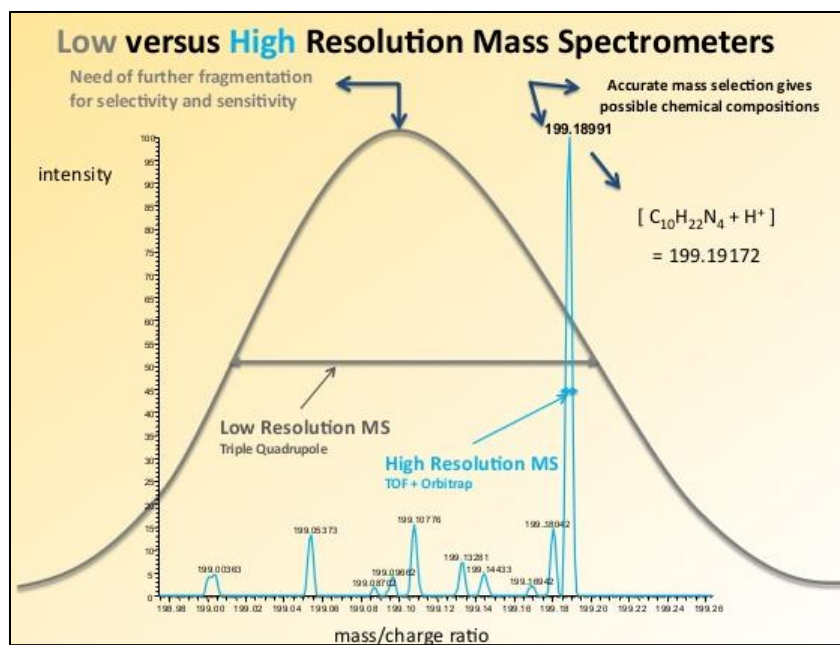


Figure 7 : Exemple, illustrant la détection de multiples fragments par la haute résolution sous le fragment unique détecté par la basse résolution. Extrait du Webinar du Dr Bertrand Rochat, High Resolution Mass Spectrometry in Clinical Research: from Targeted Quantification to Metabolomics, https://www.slideshare.net/Chrom_Solutions/high-resolution-mass-spectrometry-in-clinical-research-from-targeted-quantification-to-metabolomics

1.4.1 L'analyseur à temps de vol (TOF), haute résolution

L'analyseur TOF linéaire a été expliqué dans la partie 1.3.2. De plus, les analyseurs TOF sont compatibles avec des techniques d'ionisation à impulsion. Pour exploiter pleinement les capacités de ces analyseurs, il est intéressant de les combiner avec des techniques d'ionisations continues, c'est à dire l'EI ou n'importe quel type de source d'ionisation à pression atmosphérique. Une avancée majeure dans le développement de la technologie des analyseurs TOF a été la mise en place d'une accélération orthogonale des ions. Dans un analyseur à accélération orthogonale, les impulsions d'ion sont extraites orthogonalement du faisceau continu d'ion. Les ions remplissent le premier

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

niveau de l'accélérateur d'ion, dans l'espace entre la plaque d'extraction et la grille. Une impulsion de champ électrique est ensuite appliquée à une fréquence de plusieurs kilohertz, ce qui force les ions à adopter une trajectoire orthogonale à celle d'origine ; ils commencent à voler à travers l'analyseur. Le « duty cycle » d'un TOF à accélération orthogonale est loin du 100% et est généralement plus faible que celle d'un TOF classique. Cela est dû au temps requis par le faisceau d'ions pour remplir l'accélérateur orthogonal qui est plus faible que celui de l'impulsion précédente pour rejoindre le détecteur. La conséquence logique est qu'une partie des ions produits est perdue dans le premier niveau de l'accélérateur orthogonal. Les TOF à accélération orthogonale ont un pouvoir de résolution en masse plus grand que les TOF « linéaire » et une précision en masse qui peut être de 1 ppm voir moindre.

La résolution en masse des analyseurs TOF est dépendante du rapport m/z , mais aussi de la longueur et de la géométrie de la partie vol de l'instrument. Un moyen d'augmenter cette résolution est d'utiliser un réflecteur électrostatique, appelé réflectron (Figure 8). Le réflectron a été introduit par Mamyrin⁵² en 1973 : le but était de créer un champ de retardement qui agisse comme un miroir pour ions en les déviant et les renvoyant à travers le tube de vol. Le type de réflectron le plus simple consiste en une série d'électrodes en forme de grille ou préférentiellement d'électrodes circulaires régulièrement espacées et connectées à travers un réseau de résistances de mêmes valeurs. Le réflectron est situé après la région à champ libre à l'opposé de la source tandis que le détecteur est positionné à côté de la source pour capturer les ions arrivant après leur réflexion. Le réflectron corrige la dispersion d'énergie cinétique subie par les ions quittant la source avec le même rapport m/z . Par conséquent, les ions ayant plus d'énergie cinétique, et donc de vitesse, pénètrent plus dans le réflectron que les ions ayant moins d'énergie cinétique. Les ions les plus rapides passent donc plus de temps dans le réflectron et atteignent le détecteur en même temps que les plus lents. De plus, le réflectron augmente la distance de vol, sans augmenter la dimension du spectromètre de masse. L'augmentation de la résolution en masse provient d'une sensibilité accrue et d'une limitation de la gamme de masse.

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

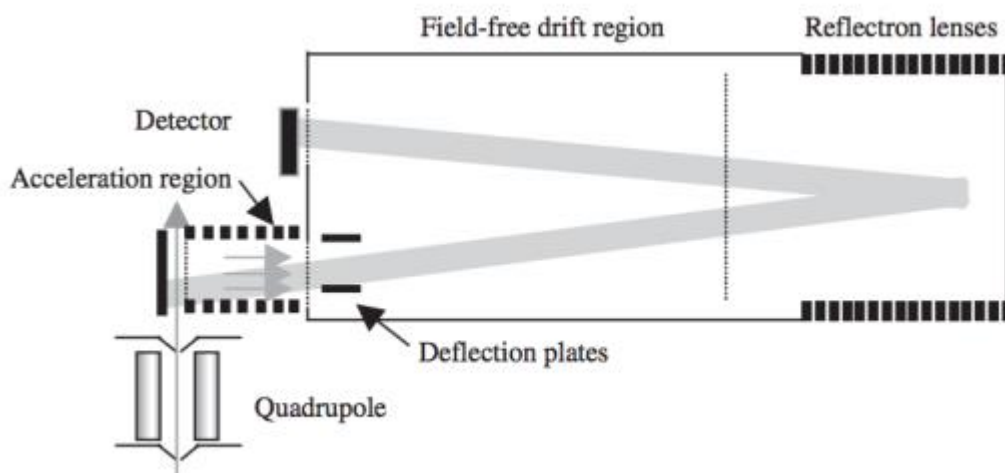


Figure 8 : Principe de fonctionnement d'un réflectron à un niveau⁴⁹

Le choix d'opérer avec un TOF en linéaire ou en réflectron dépend des espèces à détecter. Par exemple, avec un mode linéaire, le but est usuellement de détecter des composés lourds, qui ne sont pas suffisamment stables pour survivre dans les forts champs électriques du réflectron. L'utilisation de l'analyseur TOF présente plusieurs avantages. En principe, la masse la plus haute pouvant être analysée n'a pas de limite, ce qui rend le TOF attrayant pour des molécules lourdes et au contraire des analyseurs à Scan, toutes les masses sont analysées en simultanée. Cela conduit à une sensibilité plus élevée que celle d'un quadripôle. L'analyseur TOF est très rapide, et un spectre sur une grande gamme de masse peut être obtenu en quelques millisecondes. En théorie, cela permet de produire plusieurs milliers de spectres sur une grande gamme de masse en 1 seconde.

Les TOF à réflectron sont donc les plus adaptés pour avoir des résolutions en masse plus élevées. De plus pour obtenir une précision en masse accrue, un TOF à accélération orthogonale est à privilégier.

1.4.2 L'Orbitrap

La technologie Orbitrap est la technologie d'analyseur en masse la plus récente disponible sur le marché. Cette technologie a été développée par Makarov avec un dépôt de brevet en 1999⁵³ et une publication explicative en 2000⁵⁴. Cette technologie consiste

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

à séparer les ions et fragments en fonction de leur rapport m/z par la fréquence de rotation en orbite autour de l'électrode centrale. En utilisant les transformées de Fourier, l'ordinateur lié au spectromètre est capable de déterminer le rapport masse sur charge du fragment en fonction de la fréquence de rotation.

En 2003, Hardman et Makarov publient⁵⁵ un article sur une première interface entre une source d'ionisation à électrospray et l'analyseur Orbitrap. La description du premier Orbitrap commercial paraît en 2005⁵⁶ avec les travaux de Hu et al (Figure 9). Le spectromètre de masse Orbitrap a été par la suite utilisé exclusivement en couplage avec une LC⁵⁷ ou en injection directe. Le premier couplage avec une GC a été décrit en 2010 par Peterson et al⁵⁸, mais des perturbations dues à la vitesse d'acquisition et à l'optique d'ion non adapté ont été rencontrées. L'adaptation de l'Orbitrap à la GC a été réalisée par Peterson et al⁵⁹ en 2014 (Figure 10), en changeant le système optique en amont de la trappe ionique et en adaptant la partie ionisation des analytes. Un schéma explicatif du système hybride Quadripôle-Orbitrap est ainsi fourni dans ces travaux⁶⁰. Une première application a été réalisée par les mêmes auteurs pour l'identification de composés inconnus et permet de montrer la puissance des algorithmes utilisés⁵⁹. La Figure 9 et la Figure 10 décrivent toutes les deux un analyseur de masse type Orbitrap mais avec des optiques d'ion différents avant la C-Trap, puisque que pour le premier l'optique est adaptée pour un couplage avec un LC et pour le second pour un couplage avec un GC.

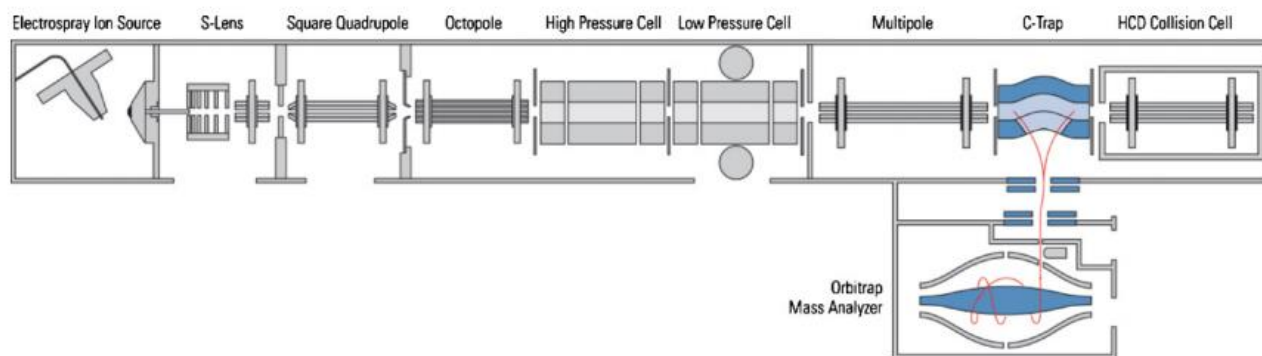


Figure 9 : Disposition schématique d'un spectromètre de masse LTQ Orbitrap Velos⁵⁷

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

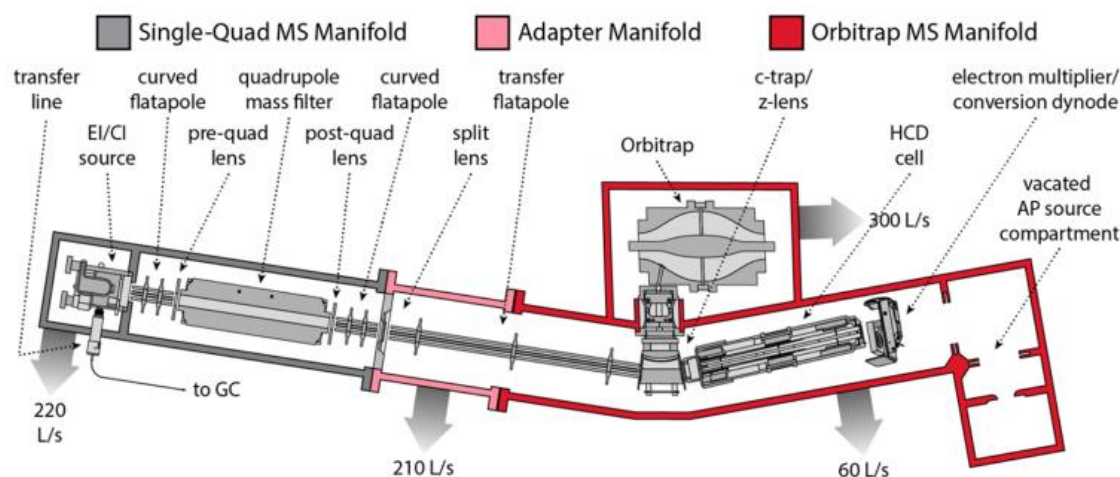


Figure 10 : Schéma d'un GC-Quadrupôle/Orbitrap. Les collecteurs à trois composants, le Simple-Quadrupôle MS (Simple-Quadrupole MS), l'adaptateur (adapter) et l'Exacte (Orbitrap MS) sont respectivement colorés en gris, rose et rouge. Les principaux composants optiques pour les ions et des quatre pompes turbos (flèches grises orientées vers l'extérieur) sont marqués.⁵⁹

1.4.3 Utilisation des analyseurs haute-résolution dans d'autres domaines

La haute-résolution en masse a été utilisée dans des domaines autres que la parfumerie. Ainsi dans le domaine pétrolier, celle-ci sert à déterminer les compositions élémentaires d'analyte grâce à la masse exacte⁶¹. La haute-résolution est employée pour le « screening » de composés que cela soit dans le domaine de l'agroalimentaire⁶²⁻⁶⁴ ou dans le domaine pharmaceutique⁶⁵. Des travaux de métabolomique emploient souvent des analyseurs haute-résolution pour trouver les fragments qui permettent de différencier les échantillons^{66,67}. Cependant, les analyseurs en masse haute-résolution sont actuellement peu utilisés pour faire de la quantification de composés⁶⁴.

Ces applications de la haute-résolution peuvent s'adapter au domaine de la parfumerie. Certaines ont déjà été mises en œuvre notamment en lien avec la métabolomique.⁶⁸⁻⁷⁰ Pour les autres :

- le « screening », ciblé ou non ciblé, peut être appliqué pour contrôler les pollutions telles que les pesticides,
- la détermination des compositions élémentaires pour identifier de nouveaux composés,

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

- la haute-résolution peut permettre de quantifier des composés réglementés tels que des allergènes

2 L'apport quantitatif : l'analyse des composés allergisants

En 2003, la directive européenne sur les cosmétiques 2003/15/EC⁷¹ régle 26 allergènes de parfumerie, 24 d'entre eux étant des composés définis chimiquement et 2 des extraits naturels en accord avec la publication du « Scientific Committee on Cosmetic and Non-Food Products » (SCCNFP) de 1999 relative aux produits cosmétiques. En 2009, la réglementation européenne sur les cosmétiques (CE) N°1223/2009⁷² prend la même position, obligeant à informer les consommateurs si les composés sont présents à plus 10 mg/kg pour les produits qui restent sur la peau et à plus de 100 mg/kg pour les rincés.

En 2011, le point de vue de 1999 a été revu (SCCS/1459/11)⁷³ et conseille d'étendre la liste à 57 composés définis chimiquement et 28 extraits naturels.

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse basse résolution (GC-MS) est la technique communément utilisée pour quantifier les allergènes^{18,74-93}. La méthode d'analyse⁹⁰ utilise un quadripôle comme analyseur de masse et deux colonnes analytiques de différentes polarités afin de limiter le nombre de coélutions. A cause de cette analyse duale et la complexité des matrices de parfumerie, le retraitement des données est chronophage et requiert des analystes entraînés pour quantifier exactement des composés coélus au niveau des 10 mg/kg. Cette méthode a été normée par la suite en 2012 comme EN 16274²⁵. Un arbre de décision a été ainsi introduit, aidant l'analyste à statuer sur la concentration à reporter à l'issue du retraitement de données (Figure 11). En 2016, la méthode de l'association internationale de la fragrance (IFRA)¹⁸ pour l'analyse de la liste étendue était basée sur celle de l'EN 16274²⁵. En 2021, une évolution de la norme EN 16274⁹⁴ est publiée pour l'analyse des allergènes de la liste étendue.

Malgré l'arbre de décision présent dans l'EN 16274²⁵, la méthode normée a tendance à surestimer ou sous-estimer la quantité des allergènes à cause des effets

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

matrices. L'effet matrice consiste en la suppression ou l'exacerbation de l'ionisation d'un composé due à la coélution de composés interférents.

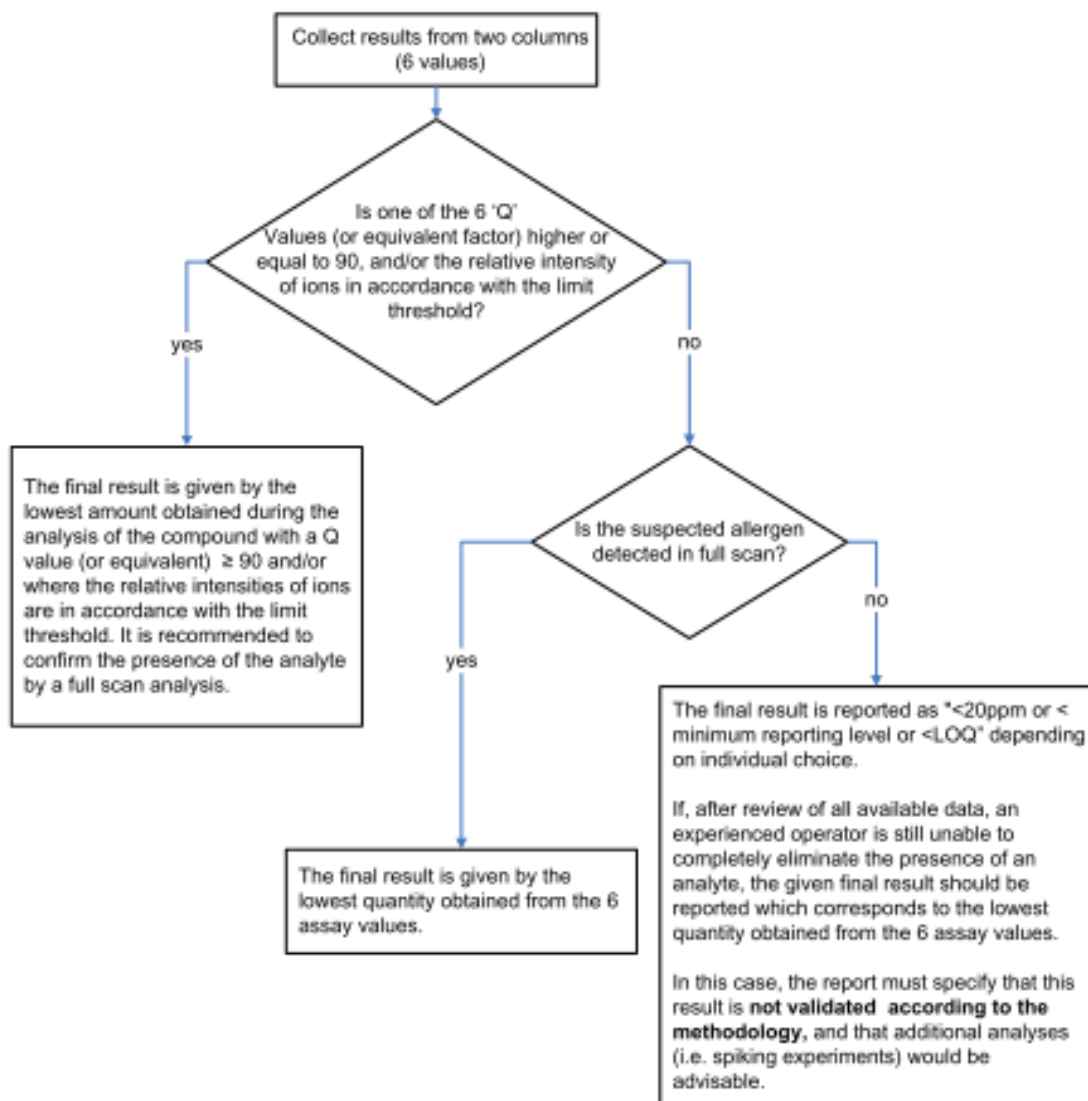


Figure 11 : Arbre de décision de la norme EN 16274⁹⁴

Pour résoudre cela, des approches bidimensionnelles ont été décrites pour l'analyse de fragrances : intégralement bidimensionnelle (GCxGC)^{95–102} et heart-cut (GC-GC)^{103–106}. La GCxGC est le système le plus puissant pour augmenter la capacité de séparation, procurant une analyse 2D complète de l'échantillon. Cependant la GCxGC est difficile à implémenter en analyse de routine et requiert un retraitement de données

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

spécifique, ce qui n'est pas le cas du GC-GC. Les méthodes en heart-cut sont utilisées traditionnellement pour améliorer la séparation chromatographique dans un nombre limité de fenêtres d'élution complexes^{103,104} ou par une stratégie de multiples heart-cut^{105,106}. D'autres travaux ont été publiés utilisant un système GC couplé à de la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) pour limiter l'effet matrice¹⁰⁷⁻¹¹⁰ pour différentes matrices (cosmétiques^{107,109}, jouets¹⁰⁸ ou de l'eau¹¹⁰). Cependant la MS/MS ne peut pas résoudre le problème de suppression d'ion pour l'ionisation de composé.

A notre connaissance, seules 5 études ont été réalisées sur la liste étendue des allergènes de fragrance^{100-102,106,108}. Lv et al¹⁰⁸ ont travaillé sur 48 des 57 composés dans des jouets. Rey et al¹⁰⁶ ont été les premiers à proposer une méthode pour analyser et quantifier tous les allergènes de la liste étendue dans des parfums par GC-GC-MS et valider cette méthode par des profils d'exactitudes^{111,112}. Au cours de leur travaux, Rey et al¹⁰⁶ ont eu 40 profils d'exactitudes dans les limites d'acceptabilités pour la première matrice et 43 pour la seconde sur 69 composés. En 2017, Belhassen et al¹⁰⁰ ont publié une méthode en GCxGC sur la liste étendue, ainsi qu'un arbre de décision pour la quantification. Cet arbre de décision a été adapté au système GCxGC-MS et est basé sur la correspondance avec la librairie ainsi que sur la différence de temps de rétention entre la matrice et le standard. En 2020, Stilo et al¹⁰¹ ont publié leurs travaux sur le transfert de méthode entre un système GCxGC-MS/FID à modulateur cryogénique et un système GCxGC à modulateur à flux, système moins onéreux. Ce transfert de méthode a été testé sur deux matrices commerciales et des résultats identiques sont observés. L'étude la plus récente est celle d'Aloisi et al¹⁰², utilisant un système GCxGC avec modulateur à flux sur des étalons puis sur 5 parfums pour quantifier les allergènes présents.

La majorité de ces travaux cherche à optimiser la séparation chromatographique afin de pouvoir quantifier l'ensemble des allergènes de parfumerie. Or, certains de ces allergènes sont connus pour être souvent coélus et difficiles à quantifier dans les matrices parfumantes malgré ces optimisations. Ces allergènes sont considérés difficiles car ils amènent souvent l'opérateur à la dernière partie de l'arbre de décision de la norme EN 16274⁹⁴. Cette dernière partie indique que l'opérateur doit rapporter une concentration en l'annotant de la mention « *ne peut être validée selon la méthodologie* ».

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Il n'existe actuellement pas de méthode unique permettant de quantifier l'ensemble des allergènes. Mais l'ensemble des pistes disponibles en analyse n'a pas été étudié. A notre connaissance le seul travail publié sur l'analyse des 24 allergènes de parfumerie utilisant un GC couplé à un détecteur HRMS est la thèse de Nelly Barrat qui conclut que l'appareil utilisé (QTOF 7200 commercialisé par Agilent Technologies) n'est pas adapté à cette analyse¹¹³. Aucun autre travail n'a été publié sur la liste étendue.

3 L'apport qualitatif : enrichir les connaissances, le cas de l'absolue de rose

3.1 Terminologie

- Une huile essentielle est une matière volatile, obtenue par un processus physique à partir d'une plante odorante d'une seule espèce botanique. L'huile essentielle constitue généralement les principes odorants de la plante dont elle provient. Elle provient de la distillation de la matière première naturelle, processus destructif.¹¹⁴
- Une concrète est une matière de parfumerie préparée. Les concrètes sont obtenues par extraction de matières premières naturelles non résineuse ou faiblement résineuses.¹¹⁴ L'obtention de la concrète de rose à partir des fleurs fraîches est un procédé bien connu. La concrète de rose est produite par extraction avec des solvants tels que l'éther de pétrole ou l'hexane « générique »¹¹⁵⁻¹¹⁹. En contraste avec les récentes allégations¹²⁰, des mixtures variées d'hydrocarbures à 6 carbones contenant peu de n-hexane sont préférées au n-hexane, une substance neurotoxique et CMR. Le benzène n'est plus utilisé à cause de sa haute toxicité¹²¹. L'extraction des fleurs fraîches par des gaz liquéfiés ou du CO₂ supercritique n'est pas prise en considération ici, car ces extractions ne sont pas significatives à ce jour. La concrète est une matière cireuse et semi-solide, difficilement soluble dans l'éthanol. Les concrètes sont rarement utilisées telles quelles dans les fragrances, elles subissent souvent un traitement pour être transformées en absolue.
- Une absolue est une matière de parfumerie souvent liquide, qui est entièrement soluble dans l'alcool.¹¹⁴ Le procédé commun pour obtenir l'absolue à partir de la concrète est le suivant : la concrète est dissoute dans de l'éthanol chaud (entre 35

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

et 40°C) et ensuite filtrée à une température glaciale (-20°C). L'éthanol est ensuite évaporé sous vide pour obtenir l'absolue.^{116,122-124} Les différents procédés, concrète et absolue, sont résumés dans la Figure 12.

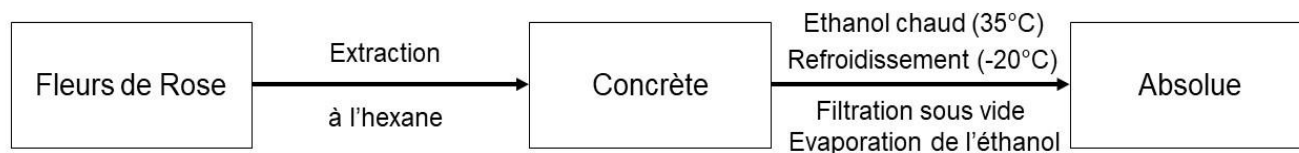


Figure 12 : Résumé de l'obtention de l'absolue à partir des fleurs

3.2 Etudes antérieures sur la composition chimique de la rose

La rose est l'une des fleurs les plus emblématiques de la parfumerie. Sa couleur et sa forme la rendent attractive pour l'horticulture et plus de 18000 variétés ont été créées par des croisements¹²⁵. La rose est également une des sources majeures d'ingrédients naturels pour l'industrie des arômes et des parfums. Parmi les 200 espèces¹²⁵, la *Rosa centifolia* et la *Rosa damascena* sont les deux espèces principales utilisées par l'industrie de la fragrance. *Rosa centifolia* est principalement cultivée en France et au Maroc¹¹⁶, tandis que *Rosa damascena* l'est principalement en Bulgarie, en Turquie, en Inde et en Egypte¹¹⁶. *Rosa damascena* est utilisée pour produire de l'huile essentielle (rendement de 0,03%), de la concrète (rendement de 0,17 à 0,40 %¹¹⁶) et de l'absolue (rendement de 50 à 60 % extrait de la concrète), tandis que la *Rosa centifolia* est utilisée uniquement pour la concrète et l'absolue et n'est pas viable économiquement pour l'huile essentielle (rendement inférieur à 0,01%¹²⁶). Ces deux espèces de rose sont très prisées pour la parfumerie, par conséquent la composition chimique de plusieurs parties de la plante a été étudiée ainsi que celle de plusieurs extraits de la fleur. Les parties principalement étudiées sont les fleurs elles-mêmes ainsi que leurs pétales, puisque l'odeur caractéristique de la rose émane de ces parties. Cependant certains travaux sont publiés sur d'autres parties telles que le sépale, le bourgeon, les feuilles, les cellules ou, plus original, des restes de biomasse. Quant aux extraits, le but recherché est de retrouver l'odeur de la fleur. L'huile essentielle est le produit de la rose le plus étudié. D'autres ingrédients de parfumerie sont fabriqués à partir de la rose tels que la concrète et les deux

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

produits issus de la concrète, l'absolue et les cires résiduelles, l'hydrolat, aussi appelé eau de rose. La composition chimique de ces différents ingrédients a été étudiée. Des extraits méthanoliques et d'autres issus d'extraction par fluide supercritique ont été également étudiés. Les études sur ces différentes parties de la rose ont permis de recenser un peu moins de 900 molécules (annexe 1). Ce tableau présente le nom des molécules recensées, le numéro CAS associé (s'il existe), les différentes parties de la plante dans lesquelles le composé a été identifié et la référence bibliographique associée, un critère de confiance sur l'identification, ainsi que les différentes techniques chromatographiques utilisées pour l'identifier.

L'ensemble de ces travaux est principalement réalisé en utilisant la *Rosa damascena*. Due à la rareté de la *Rosa centifolia*, son prix est élevé et elle est principalement utilisée pour obtenir l'absolue. L'absolue de rose est une des matières premières les plus précieuses de la parfumerie. Pour la sécurité du consommateur, il est important de connaître sa composition chimique tout comme pour l'ensemble des matières premières. Parmi les 900 molécules évoquées précédemment, plus de 200 d'entre elles ont déjà été identifiées dans l'absolue de rose lors de différents travaux^{70,116,118,124,127-131}. Elles sont recensées dans le Tableau 1. La colonne critère de confiance est expliquée par le Tableau 2, la note A correspond au maximum et E au minimum. Pour obtenir cette note de A le composé doit avoir été comparé à un standard ou alors sa présence dans la rose doit être connue depuis au moins 50 ans, alors que la note E est attribuée pour un composé seulement listé sans aucune information sur son identification. Ces travaux ont recensé les composés majoritaires comme étant l'alcool phényléthylque, le citronellol, le géraniol, le méthyl eugénol, le limonène, l'acétate de néryle, le acétate de géranyle, le nérol, l'alpha-terpinéol, l'alcool benzylique, le nonadécane, le 9-nonadécène et le (*E,E*)-farnésol. Stoianova-Ivanova et al¹³¹ ont contribué à l'identification d'alcènes à chaîne longue qui n'ont été reportés que par Garner¹³² à ce jour. Wollrab¹³³ a identifié des alcools à chaîne longue (plus de 20 carbones) dans la concrète. Watanabe et al¹³⁴ ont une des contributions les plus significatives sur la composition de l'absolue de rose. Pour étudier l'absolue, ils l'ont fractionnée en 5 avec une colonne en gel de silice et ont analysé chaque fraction par GC-

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

MS. Cette stratégie a permis à Watanabe et al.¹³⁴ d'identifier des composés à l'état de trace qui sont principalement des esters issus des alcools majoritaires et d'acides gras saturés. Récemment, Nedeltcheva et al.¹²⁹ ont identifié des acides gras (acide caprique, acide palmitique, acide linoléique), des triterpènes cycliques (amyrine alpha, amyrine bêta, demosterol, taraxasterol, lanosterol, lupéol), des tripernènes (squalène, bêta-eudesmol, delta-guaiene), et des esters (stéarate d'éthyle, formate de géranyle, palmitate de méthyle). Ohashi et al.¹³⁵ ont identifié le rotundone dans une absolue commerciale de *Rosa damascena*, mais pour la *Rosa centifolia*, ils ne l'ont identifié que dans des analyses en espace de tête de fleurs fraîches.

Tableau 1 : Molécules recensées dans l'absolue de rose, numéro CAS et travaux qui les recensent.

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
1	4-(4-methylpent-3-en-1-yl)-2(5H)-furanone	61315-75-1	Ohashi et al. ¹³⁵	B	GC-MS, KI
2	(E)-2-hexen-1-ol	928-95-0	Aydinli et al. ¹²⁴	C	GC-MS
3	(E)-Methyl geranate	1189-09-9	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
4	(E,E)-farnesal	502-67-0	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
5	(Z)-Methyl geranate	1862-61-9	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
6	12-oxo-pyridienoic acid	85551-10-6	Saint-Lary et al. ⁷⁰	A	UHPLC-HRMS + Standard
7	1-docosene	1599-67-3	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
8	1-Eicosene	3452-07-1	Watanabe et al. ¹³⁴ , Stoianova-Ivanova. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
9	1-Heneicosene	1599-68-4	Watanabe et al. ¹³⁴ , Stoianova-Ivanova. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
10	1-Heptadecene	6765-39-5	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
11	1-Heptanol	111-70-6	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
12	1-Hexadecene	629-73-2	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
13	1-hexanol	111-27-3	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
14	9-nonadecene	18435-45-5	Ayci et al. ¹³⁷ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³² , Lawrence ¹²⁷	B	GC-FID, GC-MS
15	1-Octadecene	112-88-9	Watanabe et al. ¹³⁴ , Stoianova-Ivanova. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
16	1-Octanol	111-87-5	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
17	1-Pentadecene	13360-61-7	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
18	1-tricosene	18835-32-0	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
19	2-(3-methyl-2-butenyl)-3-methyltetrahydrofuran	X	Ohloff et Demole ¹²⁸	C	GC-MS
20	2-nonanol	628-99-9	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
21	2-Phenethyl acetate/2-penylethyl acetate	103-45-7	Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
22	2-phenyl acetaldehyde	122-78-1	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
23	2-tridecanone	593-08-8	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
24	3-(4-methyl-3-pentenyl)-2-buten-4-olide	150669-53-7	Ohloff et Demole ¹²⁸	C	GC-MS
25	3-hydroxy beta damascone	56915-02-7	Ohloff et Demole ¹²⁸	C	GC-MS
26	3-methyl-4-(3-methyl-2-butenyl)-2-buten-4-olide	X	Ohloff et Demole ¹²⁸	C	GC-MS
27	4 Inconnus	X	Saint-Lary ⁷⁰	X	UHPLC-HRMS
28	4-terpineol	562-74-3	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	B	GC-MS, KI
29	6-methyl-5-hepten-2-one/sulcatone	110-93-0	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
30	Acide Acétique	64-19-7	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
31	Acid décanoïque/ caprique	334-48-5	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
32	Acide linoléique	60-33-3	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
33	Acide nonanoïque/ acide pelargolique	112-05-0	Naves ¹¹⁶	B	GC-MS, KI
34	Acide palmitique/hexadécanoïque	57-10-3	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
35	Acide phénylacétique	103-82-2	Naves ¹¹⁶	C	GC-MS
36	Acide tétradécénoïque/myristique	544-63-8	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
37	Alpha amyriane	638-95-9	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
38	Alpha Humulène	6753-98-6	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
39	Alpha pinène	80-56-8	Watanabe et al. ¹³⁴ , Stoianova-Ivanova ¹³¹ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
40	Alpha terpinéol	98-55-5	Ayci et al. ¹³⁷	B	GC-FID, GC-MS
41	Alpha copaène	3856-25-5	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
42	Benzaldehyde	100-52-7	Younis et al. ¹³⁹ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Naves ¹¹⁶ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
43	Benzeneacetic acid, 2-phenylethyl ester/ Phenylethyl phenylacetate	102-20-5	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
44	Benzyl acetate	140-11-4	Younis et al. ¹³⁹ , Watanabe et al. ¹³⁴	A	GC-FID with standard
45	Benzyl benzoate	120-51-4	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
46	Benzyl alcohol/ Benzyl alcohol	100-51-6	Ayci et al. ¹³⁷ , Younis et al. ¹³⁹ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Lawrence ¹²⁷	B	GC-FID, GC-MS
47	Beta amyriane	559-70-6	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
48	Beta bourbonene	5208-59-3	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
49	Beta Damasconone	23696-85-7	Ohloff et Demole ¹²⁸ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
50	Beta damascone	35044-68-9	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
51	Beta elemene	515-13-9	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
52	Beta eudesmol	473-15-4	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
53	Beta ionone	79-77-6	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
54	Beta phellandrene	555-10-2	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
55	Beta pinene	127-91-3	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
56	Bêta-caryophyllene	87-44-5	Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
57	Camphene	79-92-5	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
58	Carotene beta	7235-40-7	Ulusoy et al. ¹⁴⁰	A	HPLC-UV (Standard)
59	Carvone	99-49-0	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
60	Caryophyllene oxide	1139-30-6	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
61	Cetyl acetate	629-70-9	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
62	Cetyl caprate	29710-34-7	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
63	Cetyl pelargonate	72934-15-7	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
64	Cinnamaldehyde	104-55-2	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
65	Cis-3-hexenol/ (Z)-3-hexen-1-ol	928-96-1	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
66	Citronellal	106-23-0	Garnero ¹³²	E	X
67	Citronellol	106-22-9	Ayci et al. ¹³⁷ , Younis et al. ¹³⁹ , Ohashi et al. ¹³⁵ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Naves ¹¹⁶ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	A	GC-FID, GC-MS
68	Citronellyl acetate	150-84-5	Younis et al. ¹³⁹ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	A	GC-FID with standard
69	Citronellyl benzoate	10482-77-6	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
70	Citronellyl decanoate/ citronellyl caprate	72934-06-6	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
71	Citronellyl formate	105-85-1	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
72	Citronellyl hexanoate/ citronellyl caproate	10580-25-3	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
73	Citronellyl laurate	72934-07-7	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
74	Citronellyl myristate	X	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
75	Citronellyl octanoate/caprylate	72934-05-5	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
76	Citronellyl palmitate	X	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
77	Citronellyl stearate	28228-30-0	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
78	Decanal	112-31-2	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
79	Delta-guaiene /Alpha bulnesene /beta-Humulene	3691-11-0	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
80	Delta-undecalactone	710-04-3	Ohashi et al. ¹³⁵	C	GC-O, KI

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
81	Demosterol	313-04-2	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
82	D-Limonene	5989-27-5	Watanabe et al. ¹³⁴ , Stoianova-Ivanova ¹³¹ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
83	Docosane	629-97-0	Watanabe et al. ¹³⁴ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
84	Dodecane	112-40-3	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
85	Dodecanoic acid, ethyl ester/ Ethyl laurate	106-33-2	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
86	Eicosanal	2400-66-0	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
87	Eicosane	112-95-8	Watanabe et al. ¹³⁴ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
88	Elemol	8024-27-9	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
89	Epi-taraxastanol	X	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
90	Ethanol	64-17-5	Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
91	Ethyl benzoate	93-89-0	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
92	Ethyl linolenate	1191-41-9	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
93	Ethyl myristate	124-06-1	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
94	Ethyl stearate	111-61-5	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
95	Eugenol	97-53-0	Ayci et al. ¹³⁷ , Ohashi et al. ¹³⁵ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Naves ¹¹⁶ , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	A	GC-MS
96	Farnesol	4602-84-0 (mélange d'isomères)	Ayci et al. ¹³⁷ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	A	GC-FID, GC-MS
97	Gamma terpinene	99-85-4	Watanabe et al. ¹³⁴ , Stoianova-Ivanova ¹³¹ , Garnero ¹³²	C	GC-MS
98	Geranial	5392-40-5	Ohashi et al. ¹³⁵ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
99	Geranic acid	459-80-3	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
100	Geraniol	106-24-1	Ayci et al. ¹³⁷ , Younis et al. ¹³⁹ , Ohashi et al. ¹³⁵ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Naves ¹¹⁶ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	A	GC-FID, GC-MS

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
101	Geranyl acetate	105-87-3	Ayci et al. ¹³⁷ , Younis et al. ¹³⁹ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	B	GC-FID, GC-MS
102	Geranyl caprate/ geranyl decanoate	10471-94-0	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
103	Geranyl laurate	72934-09-9	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
104	Geranyl myristate	X	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
105	Geranyl palmitate	3681-73-0	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
106	Geranyl stearate/ geranyl octadecanoate	28219-83-2	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
107	Geranylacetone	3796-70-1	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
108	Germacrene D	37839-63-7	Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
109	Heneicosane	629-94-7	Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
110	Hentriacontane	630-04-6	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
111	Hentriacontene	X	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
112	Heptacosane	593-49-7	Garnero ¹³²	E	X
113	Heptacosene	X	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
114	Heptadecanal	629-90-3	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
115	Heptadecene	6765-39-5	Garnero ¹³² , Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹	B	GC-MS, KI
116	Heptanal	111-71-7	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
117	Heptanoic acid	111-14-8	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
118	Hexacosane	630-01-3	Garnero ¹³²	E	X
119	Hexacosene	X	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
120	Hexadecanal	629-80-1	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
121	Hexadecane	544-76-3	Watanabe et al. ¹³⁴ , Garnero ¹³² , Anac et al. ¹¹⁸	B	GC-MS, KI
122	Hexadecyl octanoate/ palmityl octanoate/ cetyl caprylate	29710-31-4	Aydinli et al. ¹²⁴ , Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
123	Hexyl acetate	142-92-7	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
124	Isogeraniol	5944-20-7	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
125	Lanost-7-en-3-one	5985-80-8	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
126	Lanosta-8,24-dien-3-one	5539-04-8	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
127	Lanosterol	79-63-0	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
128	Linalool	78-70-6	Younis et al. ¹³⁹ , Ohashi et al. ¹³⁵ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	A	GC-MS
129	Linoleic acid ethyl estr	544-35-4	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
130	Linolenic acid	463-40-1	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
131	Lupenone	1617-70-5	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
132	Menthone	10458-14-7	Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
133	Methyl eugenol	93-15-2	Ayci et al. ¹³⁷ , Younis et al. ¹³⁹ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	A	GC-FID, GC-MS
134	Methylheptanone	2-Me-3-one : 13019-20-0 5-Me-3-one : 541-85-5	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
135	Myristyl acetate	638-59-5	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
136	Myristyl caprylate	16456-36-3	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
137	Myristyl pelargonate/ Tetradecyl nonanoate	72934-14-6	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
138	Neral	106-26-3	Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
139	Neric acid/nerolic acid	4613-38-1	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
140	Nerol	106-25-2	Ayci et al. ¹³⁷ , Younis et al. ¹³⁹ , Ohashi et al. ¹³⁵ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	B	GC-FID, GC-MS
141	Nerol oxide	1786-08-9	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
142	Nerolidol cis (Z)	3790-78-1	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
143	Neryl acetate	141-12-8	Ayci et al. ¹³⁷ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	B	GC-FID, GC-MS
144	Neryl laurate	X	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
145	n-heptadecane	629-78-7	Ayci et al. ¹³⁷ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	B	GC-FID, GC-MS
146	n-nonadecane	629-92-5	Ayci et al. ¹³⁷ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	B	GC-FID, GC-MS
147	n-octadecane	593-45-3	Ayci et al. ¹³⁷ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	B	GC-FID, GC-MS
148	Nonacosane	629-92-5	Garnero ¹³²	E	X
149	Nonacosene	X	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
150	Nonadecanal	17352-32-8	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
151	Nonanal	124-19-6	Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
152	Octacosene	X	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
153	Octadecanal	638-66-4	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
154	Octanal	124-13-0	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
155	Palmitic acid ethyl ester (hexadecanoic acid ethyl ester)	628-97-7	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
156	Palmitic acid methyl ester	112-39-0	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
157	p-cymene	99-87-6	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
158	Pentacosane	629-99-2	Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
159	Pentacosene	X	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
160	Pentadecanal	2765-11-9	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
161	Pentadecane	629-62-9	Watanabe et al. ¹³⁴ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
162	Pentanal	110-62-3	Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
163	Perillene	539-52-6	Ohloff et Demole ¹²⁸	B	GC-MS, KI
164	Phenethyl alcohol	60-12-8	Ayci et al. ¹³⁷ , Younis et al. ¹³⁹ , Ohashi et al. ¹³⁵ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Naves ¹¹⁶ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136} , Lawrence ¹²⁷	A	GC-FID, GC-MS
165	Phenethyl benzoate	94-47-3	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
166	Phenethyl caprylate	5457-70-5	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
167	Phenethyl formate	104-62-1	Younis et al. ¹³⁹ , Watanabe et al. ¹³⁴	A	GC-FID with standard
168	Phenethyl laurate	6309-54-2	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
169	Phenethyl myristate	72934-11-3	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
170	Phenethyl palmitate	72934-12-4	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
171	Phenethyl stearate	X	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
172	Phenethyl tiglate	55719-85-2	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
173	Phenylethyl caprate	61810-55-7	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
174	Propanal	123-38-6	Garnero ¹³²	E	X
175	Rhodinyl acetate	141-11-7	Younis et al. ¹³⁹	A	GC-FID with standard
176	Rose oxide cis	16409-43-1	Ohashi et al. ¹³⁵ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
177	Rose oxide trans	876-18-6	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI
178	Rosefurane	15186-51-3	Ohloff et Demole ¹²⁸	B	GC-MS, KI
179	Rotundone	18374-76-0	Ohashi et al. ¹³⁵	B	GC-MS, KI
180	Sabinene	3387-41-5	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
181	Sitosterol	83-46-5	Garnero ¹³²	E	X
182	Squalene	111-02-4	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
183	Taraxasterol	1059-14-9	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
184	Tetracosane	646-31-1	Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
185	Tetracosene	X	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
186	Tetradecanal	124-25-4	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
187	Tetradecane	629-59-4	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
188	T-muurolol	19912-62-0	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
189	Tocopherol alpha	10191-41-0	Ulusoy et al. ¹⁴⁰	A	HPLC-UV (Standard)
190	Tocopherol beta	148-03-8	Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, KI
191	Tocopherol delta	119-13-1	Ulusoy et al. ¹⁴⁰	A	HPLC-UV (Standard)
192	Tocopherol gamma	54-28-4	Ulusoy et al. ¹⁴⁰	A	HPLC-UV (Standard)
193	Triacontane	638-68-6	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
194	Triacotene	X	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
195	Tricosane	638-67-5	Watanabe et al. ¹³⁴ , Garnero ¹³² , Anac et al. ^{118,136}	C	GC-MS
196	Tridecanal	10486-19-8	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
197	Tridecane	629-50-5	Watanabe et al. ¹³⁴ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
198	Undecanal	112-44-7	Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
199	Undecane	1120-21-4	Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-MS, KI
200	Myrcene bêta	123-35-3	Watanabe et al. ¹³⁴ , Anac et al. ^{118,136}	B	GC-MS, KI

La plupart des travaux cités utilise un système classique, un GC-MS avec un analyseur de masse à résolution unitaire, pour identifier la composition de l'absolue de rose. Avec ce système, un analyste entraîné peut identifier la majorité des composés volatils, mais environ 10% du chromatogramme GC-MS reste inconnu. Le manque de précision du système GC-MS, empêche d'identifier ces 10% restants. De plus, les informations sur la composition de l'absolue de rose sont incomplètes, en particulier pour les composés non-volatils.

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Tableau 2 : Explication des différentes notes pour le critères de validation

Note	Critères
A	Le composé est comparé à un étalon où sa présence dans l'échantillon est connue depuis plus de 50 ans.
B	Le composé est identifié par spectrométrie de masse et par au moins une autre technique de caractérisation (UV, RMN, IR ...) ou par ses indices de rétention.
C	Le composé est identifié par spectrométrie de masse ou par deux autres techniques.
D	Le composé est identifié par une seule technique autre que la spectrométrie de masse.
E	Le composé est seulement listé.

La partie non-volatile de l'absolue de rose est estimée à environ 30%. Seules 2 études ont été réalisées en utilisant un système LC pour étudier la partie non-volatile de l'absolue de rose et n'ont permis d'identifier que 5 composés dans cette partie non-volatile.

A notre connaissance, une seule étude a utilisé un détecteur HRMS sur l'absolue de rose. Saint-Lary et al⁷⁰ ont analysé des absolues avec un système LC couplé à un QTOF pour faire de la métabolomique. Ils ont cherché des marqueurs permettant de différencier l'absolue provenant de *Rosa damascena* et celle provenant de *Rosa centifolia* et en ont trouvé 6. Parmi ces 6 marqueurs 2 appartiennent à la même molécule, la seule identifiée sur les 5, qui est l'acide 12-oxo-phytodiénoïque.

L'avantage de la HRMS par rapport à la LRMS a été expliqué en 1.4. Elle permet d'obtenir la masse exacte de fragments caractéristiques avec une grande précision en masse. Ces deux paramètres permettent d'émettre des hypothèses quant à la formule

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

brute de composés inconnus, puis sur les fragments, ce qui donne accès à la famille chimique ou à une structure candidate du composé inconnu. De plus, il n'existe pas de librairies universelles de spectres de masse pour le couplage avec une LC, puisque le spectre change en fonction de la composition du solvant et de la source utilisée. La HRMS pourrait donc permettre de pallier ce manque de bibliothèques par la connaissance des formules brutes des différents fragments.

Chapitre II : Etat de l'art sur la spectrométrie de masse, les allergènes de fragrances et l'absolue de rose

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Chapitre III : Matériels et Méthodes

1 La chromatographie en phase gazeuse couplée à un quadripôle et un FID

1.1 Système utilisé pour l'analyse avec une colonne apolaire

Le système GC-MS/FID (Figure 13) est constitué d'un chromatographe en phase gazeuse Agilent GC 7980A équipé d'un passeur automatique d'échantillon de type GC ALS (Automatic liquid sampler), tous deux commercialisés par Agilent Technologies (Les Ulis, France). Le GC est doté d'un injecteur type split/splitless comportant un liner ultra-inerte (Agilent Technologies, Les Ulis, France). Le débit de la colonne est divisé en deux grâce à la « capillary flow technology » (CFT) entre un Agilent MSD 5975C avec un détecteur triple axe (Palo Alto, USA) et un FID. Le « tune » est réalisé avant chaque séquence d'injection avec du perfluorotributylamine (PFTBA). L'acquisition est réalisée en mode Scan (31 à 480 amu).



Figure 13 : GC-MS/FID utilisé pour les analyses avec colonne apolaire

Les différents paramètres de séparation sont les suivants :

La température de l'injecteur est fixée à 270°C avec un ratio de split 1:50, avec 1 µL d'échantillon injecté.

La colonne utilisée est une Rxi-1MS (Restek France, Lisses, France), 60 m x 0,25 mm de diamètre interne (i.d.) x 0,25 µm d'épaisseur de film. L'hélium (>99,9999 %, MESSER, Suresnes, France) est utilisé comme gaz vecteur. Un mélange d'alcane est injecté pour ajuster le débit de la méthode si nécessaire.

Chapitre III : Matériels et Méthodes

La programmation de température utilisée est la suivante : rampe de température à 3°C/min de 70°C (maintenue 0 minute) à 250°C (maintenue 0 minute) puis rampe de 5°C/min jusqu'à 290°C (maintenue 52 minutes).

Pour le FID, la température est fixée à 280°C, les différents débits sont de 45 mL/min pour le dihydrogène (H₂), 450 mL/min pour l'air et 40 mL/min pour le makeup (diazote, N₂).

Pour le MS, la ligne de transfert est chauffée à 300°C et la source d'ion à 250°C. L'énergie d'ionisation est de 70 eV.

1.2 Système utilisé pour l'analyse avec une colonne polaire

Le système GC-MS/FID (Figure 14) est constitué d'un chromatographe en phase gazeuse Agilent GC 7980A (Agilent Technologies, Les Ulis, France) équipé d'un passeur automatique d'échantillon de type MPS (MultiPurpose Sampler) commercialisé par Gerstel (RIC, Saint-Priest, France). Le GC est doté d'un injecteur type split/splitless comportant un liner ultra-inerte (Agilent Technologies, Les Ulis, France). Le débit de la colonne est divisé en deux grâce à la « capillary flow technology » (CFT) entre un Agilent MSD 5975C avec un détecteur triple axe (Palo Alto, USA) et un FID. Le « tune » est réalisé avant chaque séquence d'injection avec du PFTBA. L'acquisition est réalisée en mode scan (31 à 480 amu).



Figure 14 : GC-MS/FID utilisé pour l'analyse en colonne polaire

La température de l'injecteur est fixée à 250°C avec un ratio de split 1:50, avec 1 µL d'échantillon injecté.

Chapitre III : Matériels et Méthodes

La colonne utilisée est une VF-WAXMS (Agilent Technologies, Les Ulis, France), 60 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 μ m d'épaisseur de film. L'hélium (>99,9999 %, MESSER, Suresnes, France) est utilisé comme gaz vecteur. Le débit de gaz est fixé à 1.0 mL/min.

La programmation de température utilisée est la suivante : rampe de température à 3°C/min de 70°C (maintenue 0 minute) à 250°C (maintenue 140 minutes).

Pour le FID, la température est fixée à 280°C, les différents débits sont de 45 mL/min pour le dihydrogène (H₂), 450 mL/min pour l'air et 40 mL/min pour le makeup (diazote, N₂).

Pour le MS, la ligne de transfert est chauffée à 300°C et la source d'ion à 250°C. L'énergie d'ionisation est de 70 eV.

1.3 *Système utilisé pour les analyses à haute température*

Le système GC-MS/FID (Figure 14) est constitué d'un chromatographe en phase gazeuse Agilent GC 7980B (Agilent Technologies, Les Ulis, France) équipé d'un passeur automatique d'échantillon de type MPS commercialisé par Gerstel (RIC, Saint-Priest, France). Le GC est doté d'un injecteur type split/splitless comportant un liner ultra-inerte (Agilent Technologies, Les Ulis, France). Le débit de la colonne est divisé en deux grâce à la CFT entre Agilent MSD 5977A avec un détecteur triple axe (Paolo Alto, USA) et un FID. Le « tune » est réalisé avant chaque séquence d'injection avec du PFTBA. L'acquisition est réalisée en mode scan (31 à 900 amu).

La température de l'injecteur est fixée à 320 °C avec un ratio de split 1:50, avec un 1 μ L d'échantillon injecté.

La colonne utilisée est une DB-5HT (Agilent Technologies, Les Ulis, France), 30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 μ m d'épaisseur de film. L'hélium (>99,9999 %, MESSER, Suresnes, France) est utilisé comme gaz vecteur. Le débit de gaz est fixé à 1.0 mL/min.

La programmation de température a été sujet à un développement qui est détaillé en 3.5 (123).

Pour le FID, la température est fixée à 300°C, les différents débits sont de 45 mL/min pour le dihydrogène (H₂), 450 mL/min pour l'air et 40 mL/min pour le makeup (N₂).

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Pour le MS, la ligne de transfert est chauffée à 350°C et la source d'ion à 280°C. L'énergie d'ionisation est de 70 eV.

2 La chromatographie en phase gazeuse couplée à un QTOF

Le système GC-QTOF (Figure 15) est composé d'un chromatographe en phase gazeuse Agilent GC 7890B provenant de chez Agilent Technologies (Les Ulis, France) équipé d'un passeur automatique MPS (MultiPurpose Sampler) fourni par Gerstel (RIC, Saint-Priest, France). Le GC est doté d'un injecteur type split/splitless comportant un liner ultra-inerte (Agilent Technologies, Les Ulis, France). La colonne est reliée à un spectromètre de masse du modèle Agilent QTOF 7250 (Agilent Technologies, Les Ulis, France) via une ligne de transfert. L'acquisition a été réalisée en mode full scan avec une fréquence d'acquisition de 5 Hz et un pouvoir de résolution compris entre 25 000 et 30 000 pour une masse sur charge (m/z) de 69. La calibration en masse du système est réalisée avec du PFTBA avant chaque séquence d'analyse et entre chaque échantillon de la séquence.



Figure 15 : GC-QTOF utilisé

La température de l'injecteur est fixée à 250°C avec un ratio de split de 1/20, pour 1 µL d'échantillon injecté.

La colonne utilisée est une HP-5MS (Agilent Technologies, Les Ulis, France), 30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm d'épaisseur de film. L'hélium (>99,9999 %, MESSER, Suresnes, France) est utilisé comme gaz vecteur. Le débit de gaz est adapté pour que le majantol® ait un temps de rétention de 18,39 minutes.

Chapitre III : Matériels et Méthodes

La programmation de température utilisée est la suivante : rampe de température à 5°C/min de 60°C (maintenue 2 minutes) jusqu'à 280°C (maintenue 2 minutes).

La ligne de transfert est chauffée à 280°C et la source d'ionisation à 250°C. L'acquisition est réalisée en mode scan (50 à 350 amu). L'énergie d'ionisation est de 70 eV.

3 La chromatographie en phase gazeuse couplée à un Orbitrap

Le système GC-Orbitrap (Figure 16) est composé d'un chromatographe en phase gazeuse Trace 1300 équipé d'un passeur automatique Triplus. Le GC est doté d'un injecteur type split/splitless comportant un liner ultra-inerte (Agilent Technologies, Les Ulis, France). Ce chromatographe est couplé à un spectromètre de masse Exactive Orbitrap, commercialisé par ThermoFisher (Les Ulis, France). L'acquisition est réalisée en mode full scan à une vitesse d'acquisition de 7 Hz, avec une résolution de 60 000 pour une m/z de 200, le contrôle de gain automatique (AGC) est fixé à 10^6 avec le temps d'injection (IT) en mode auto.



Figure 16 : GC-Orbitrap utilisé

Le « Tune » et la calibration en masse sont effectués avant chaque séquence avec du PFTBA.

3.1 Méthode pour l'étude des allergènes avec la haute résolution

La température de l'injecteur est fixée à 250°C avec un ratio de split de 1/20, pour 1 µL d'échantillon injecté.

Chapitre III : Matériels et Méthodes

La colonne utilisée est une HP-5MS (Agilent Technologies, Les Ulis, France), 30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm d'épaisseur de film. L'hélium (>99,9999 %, MESSER, Suresnes, France) est utilisé comme gaz vecteur. Le débit de gaz est adapté pour que le majantol® ait un temps de rétention de 18,39 minutes.

La programmation de température utilisée est la suivante : rampe de température à 5°C/min de 60°C (maintenue 2 minutes) jusqu'à 280°C (maintenue 2 minutes).

La ligne de transfert est chauffée à 280°C et la source d'ionisation à 250°C. L'acquisition est réalisée en mode scan (50 à 350 amu). L'énergie d'ionisation est de 70 eV.

3.2 *Méthode pour l'étude de la fraction volatile avec colonne apolaire en ionisation électronique (EI)*

La température de l'injecteur est fixée à 270°C avec un ratio de split 1:50, avec un 1 µL d'échantillon injecté.

La colonne utilisée est une RXi-1MS (Restek France, Lisses, France), 60 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm d'épaisseur de film. L'hélium (>99,9999 %, MESSER, Suresnes, France) est utilisé comme gaz vecteur. Le débit de gaz est fixé à 1,0 mL/min.

La programmation de température utilisée est la suivante : rampe de température à 3°C/min de 70°C (maintenue 0 minute) à 250°C (maintenue 0 minute) puis rampe de 5°C/min jusqu'à 290°C (maintenue 52 minutes).

La ligne de transfert est chauffée à 300°C et la source d'ion à 250°C. L'énergie d'ionisation est de 70 eV.

3.3 *Méthode pour l'étude de la fraction volatile avec colonne apolaire en ionisation chimique (CI)*

Cette méthode est identique à celle en 3.2, à l'exception de la partie spectrométrie de masse.

La ligne de transfert est chauffée à 250°C et la source d'ionisation à 230°C. Du méthane (5.5, Messer, Suresnes, France) est utilisé comme gaz réactant et son débit est de 1,5 mL/min vers la source. L'énergie d'ionisation est de 70 eV.

Chapitre III : Matériels et Méthodes

3.4 *Méthode pour l'étude de la fraction volatile avec colonne polaire en EI*

La température de l'injecteur est fixée à 250°C avec un ratio de split 1:50, avec un 1 µL d'échantillon injecté.

La colonne utilisée est une VF-WAXMS (Agilent Technologies, Les Ulis, France), 60 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm d'épaisseur de film. L'hélium (>99,9999 %, MESSER, Suresnes, France) est utilisé comme gaz vecteur. Le débit de gaz est fixé à 1.0 mL/min.

La programmation de température utilisée est la suivante : rampe de température à 3°C/min de 70°C (maintenue 0 minute) à 250°C (maintenue 140 minutes).

La ligne de transfert est chauffée à 300°C et la source d'ion à 250°C. L'énergie d'ionisation est de 70 eV.

3.5 *Méthode pour l'étude de la fraction volatile avec une séparation haute température en EI*

La température de l'injecteur est fixée à 320°C avec un ratio de split 1:50, avec un 1 µL d'échantillon injecté.

La colonne utilisée est une DB-5HT (Agilent Technologies, Les Ulis, France), 30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm d'épaisseur de film. L'hélium (>99,9999 %, MESSER, Suresnes, France) est utilisé comme gaz vecteur. Le débit de gaz est fixé à 1.0 mL/min.

La programmation de température a été sujet à un développement qui est détaillé en 3.5.

La ligne de transfert est chauffée à 350°C et la source d'ion à 280°C. L'énergie d'ionisation est de 70 eV.

3.6 *Méthode pour l'étude de la fraction volatile avec une séparation haute température en CI*

Cette méthode est identique à celle en 3.5, à l'exception de la partie masse.

La ligne de transfert est chauffée à 280°C et la source d'ionisation à 230°C. Du méthane (5.5, Messer, Suresnes, France) est utilisé comme gaz réactant et son débit est de 1,5 mL/min vers la source. L'énergie d'ionisation est de 70 eV.

Chapitre III : Matériels et Méthodes

4 La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle

Le système de chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle Pegasus BT4D (LECO Corp., Saint-Joseph, MI) est composé d'un chromatographe en phase gazeuse du modèle Agilent GC 7890B (Agilent Technologies, Les Ulis, France), dont l'intérieur du four a été modifié avec l'ajout d'un four secondaire et d'un modulateur à 4 jets utilisant du N₂ gazeux refroidi par du N₂ liquide. Il est équipé d'un passeur automatique d'échantillon de type GC ALS (Agilent Technologies, Les Ulis, France). Le GC est doté d'un injecteur split/splitless. Ce chromatogramme est couplé à un spectromètre de masse de type TOF BT commercialisé par LECO Corp. (Saint-Joseph, MI). La photographie de l'appareil est donnée Figure 17. La fréquence d'acquisition en full scan est fixée à 200 Hz, avec une résolution supérieure à 1000 pour une m/z de 219. Le « tune » et la calibration en masse ont été réalisés avant chaque séquence d'analyse avec du PFTBA.



Figure 17 : GCxGC-TOF utilisé

La température de l'injecteur est fixée à 280°C avec un ratio de split de 1:200, pour 1 µL d'échantillon injecté.

La colonne utilisée en première dimension est une DB-1MS (Agilent Technologies, Les Ulis, France), 30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm d'épaisseur de film. En seconde dimension, la colonne est une DB-1701 (Agilent Technologies, Les Ulis, France), 1,75 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm d'épaisseur de film. L'hélium (>99,9999%, Air Liquide, Courbevoie, France) est utilisé comme gaz vecteur. Le débit de gaz est de 1,0 mL/min.

Chapitre III : Matériels et Méthodes

La programmation de température utilisée est une rampe de température de 3°C/min démarrant à 100°C (maintenue 2 minutes) jusqu'à 260°C (maintenue 20 minutes). Dans le four secondaire, la même programmation est appliquée avec 20°C supplémentaires. La période de modulation appliquée est de 7 secondes.

La température de la ligne de transfert est fixée à 280°C, tout comme la température de la source d'ionisation. L'acquisition est réalisée en mode scan (45 à 350 amu) avec une énergie d'ionisation de 70 eV.

5 La chromatographie en phase liquide couplée à un Orbitrap

Le système LC-Orbitrap (Figure 18) est constitué d'un chromatographe en phase liquide du modèle Ultimate 3000 (ThermoFisher, Les Ulis, France), auquel est couplé un spectromètre de masse de type QExactive Plus (ThermoFisher, Les Ulis, France). L'acquisition a été réalisée en mode full scan avec une vitesse d'acquisition de 12 Hz et une résolution de 140 000 pour une m/z de 200, l'AGC est fixé à 10^6 avec un IT en mode auto. Le tune et les calibrations en masse en mode positif et négatif sont effectués avant chaque séquence avec les solutions de calibration adaptées au système (« Pierce ESI Negative » ou « Pierce ESI Positive ») avec la source HESI. Le volume injecté est de 5 μ L.



Figure 18 : Chaîne LC-Orbitrap utilisée

Le développement de la séparation chromatographique utilisée est détaillé dans la partie Chapitre 6-3.1.

Chapitre III : Matériels et Méthodes

6 La chromatographie en phase liquide couplée à un CAD

Le système de détection LC-CAD (Figure 19) est constitué d'un chromatographe en phase liquide du modèle Ultimate 3000 (ThermoFisher, Les Ulis, France), d'une pompe secondaire identique à celle de l'Ultimate 3000 (ThermoFisher, Les Ulis, France), ainsi que d'un détecteur d'aérosols chargés (CAD) du modèle Corona Veo RS (ThermoFisher, Les Ulis, France). Lors des analyses, un débit constant d'azote à 5 L/min est envoyé au détecteur, la température d'évaporation est fixée à 35°C, la fréquence d'acquisition est fixée à 10 Hz avec le filtre à 1,0.



Figure 19 : Chaîne LC-CAD utilisée

La séparation principale est identique à celle de la LC-MS (5) et dont le développement sera décrit dans la partie 3.1. La pompe secondaire sert à produire un gradient inverse. Ce gradient est un gradient identique à celui de la pompe primaire avec un temps de retard de 1.34 minutes dans notre cas et dont les proportions en solvant sont inversées par rapport à la séparation principale. Ce gradient inverse permet que la proportion de solvant qui arrive au détecteur CAD soit identique à chaque instant de la séparation, afin d'obtenir la réponse uniforme du CAD.

7 Retraitement des données

Pour les systèmes équipés d'un quadripôle, le retraitement des données est effectué avec MSD ChemStation (v F.01.03.2357, 2015, Agilent Technologies) avec des fenêtres d'extraction allant de -0,3 à +0,7 amu, pour l'aspect qualitatif.

Pour l'aspect quantitatif, le retraitement est réalisé avec MassHunter quantification (v10.1, 2019, Agilent Technologies), en considérant le signal en SIM. L'assignation des

Chapitre III : Matériels et Méthodes

pics est basée sur une correspondance assistée par ordinateur des spectres de masse aux bibliothèques NIST 14 et une bibliothèque propriétaire du laboratoire (plus de 6000 composés).

Pour le GC-QTOF, le retraitement des données est opéré avec MassHunter quantification (v10.1, 2019, Agilent Technologies, Les Ulis, France). Les fenêtres d'extractions sont fixées à ± 20 ppm utilisant l'algorithme SureMass® d'Agilent. Cet algorithme utilise les données acquises en mode « profile » et les transpose en 3D pour identifier plus précisément les pics de masse. Puis, cet algorithme se concentre sur les pics ayant un changement de hauteur significatif (en rétention ou m/z).

Pour les systèmes équipés d'un Orbitrap, le retraitement est effectué à l'aide de TraceFinder (v.5.0, 2020, ThermoFisher, Les Ulis, France), pour les aspects quantitatifs. Pour les aspects qualitatifs (Orbitrap et CAD), Xcalibur Qual Browser (v.4.3, 2019, ThermoFisher) est utilisé. Les fenêtres d'extractions sont fixées à ± 5 ppm dans les deux cas pour l'Orbitrap. L'assignation des pics est réalisée manuellement en comparant les spectres de masse à ceux de la bibliothèque NIST 17.

Pour le GC-BT4D, le retraitement est opéré avec ChromaTOF (v.5.3, 2018, LECO Corporation, Saint-Joseph, USA). Les fenêtres d'extractions sont fixées à ± 100 ppm. L'assignation des pics est réalisée par comparaison avec la NIST 14.

Les indices de rétention sont des indices de rétention linéaires et sont calculés selon la formule de Kovats (Équation 3).¹⁴²

$$RI = 100 \times \left(n + \frac{t_x - t_n}{t_N - t_n} \right)$$

Équation 3 : Formule de calcul d'indice de rétention linéaire, avec RI indice de rétention, n le nombre de carbone du plus petit alcane le plus proche, N le nombre de carbone de l'alcane le plus grand le plus proche, x le composé inconnu, t le temps de rétention

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Chapitre IV : Etude comparative de
spectromètres de masse à haute résolution et
d'un spectromètre de masse basse résolution
pour le dosage des allergènes dans des matrices
de parfumerie.

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

1 Contexte de l'étude

L'étiquetage d'un allergène est obligatoire lorsque sa concentration est supérieure à 10 ppm dans les produits qui restent sur la peau et supérieure à 100 ppm dans les produits rincés. Le but pour l'industrie de la parfumerie est de connaître la quantité exacte de ces allergènes dans ces produits et ainsi savoir s'il est nécessaire d'étiqueter ces allergènes sur le contenant de ce produit. La norme européenne EN 16274⁹⁴ publiée en mai 2021 et remplaçant l'EN 16274: 2012, décrit la méthode d'analyse pour quantifier les 57 substances allergènes de parfumerie chimiquement définies de la liste étendue¹⁴³, correspondant au document d'opinion CSSC 1459/11⁷³, à l'aide d'un GC-LRMS. Cette méthode consiste à analyser l'échantillon sur deux colonnes de polarité différente, avec deux méthodes SIM sur chaque colonne, ce qui fait un total de 4 analyses pour un échantillon. Pour chaque molécule, trois ions sont suivis ce qui permet d'obtenir 6 résultats possibles par molécules. Le choix de la concentration à retenir est basée sur l'évaluation des rapports d'ions et de l'arbre de décision. Cependant certains allergènes conduisent l'opérateur à la dernière partie de l'arbre de décision de la norme⁹⁴ à cause d'effets matrice, et qui conclut que la concentration rapportée « n'est pas validée selon la méthodologie utilisée ». Dans ce cas, des analyses complémentaires sont nécessaires et peuvent être réalisées en utilisant un analyseur de masse haute résolution comme détecteur. Ces allergènes ont été appelés par la suite allergènes difficiles dans notre cas. L'étude a été réalisée sur 35 allergènes, considérés comme difficiles en nous basant sur les connaissances des opérateurs du laboratoire. Pour l'analyse des allergènes difficiles, les deux spectromètres de masse haute résolution choisis sont le QTOF 7250 et l'Orbitrap Exactive GC tous deux couplés à un GC. Leur apport est évalué d'un point de vue qualitatif ainsi que d'un point de vue quantitatif.

2 Apport de la spectrométrie de masse haute résolution pour l'analyse qualitative et quantitative des allergènes

L'analyse des allergènes selon la norme EN 16274⁹⁴ amène un opérateur à analyser un même échantillon quatre fois, 2 analyses sur colonne apolaire et 2 sur colonne polaire.

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

L'objectif de ces quatre analyses est de limiter les interférences entre les allergènes de fragrance et les autres ingrédients des matrices parfumantes. Cependant cette analyse est assez chronophage et requiert des opérateurs entraînés. Même pour un opérateur entraîné, le retraitement d'un échantillon peut prendre une journée complète de travail. Malgré cette journée de travail, des allergènes ne peuvent être quantifiés. Cette partie d'allergènes non quantifiables varie selon la matrice étudiée et peut varier d'aucun pour des matrices simples à 26 % pour des matrices plus complexes. Le plus fréquemment, ces allergènes ne sont pas quantifiables à cause d'un autre ingrédient de la matrice qui coélue et produit des fragments isobares aux ions de quantifications de l'allergène. La haute résolution en masse pourrait permettre d'éviter ces fragments isobares en basse résolution, par une différence en masse exacte entre les ions de quantification de l'allergène et les fragments produits par l'autre ingrédient.

A notre connaissance, aucun travail sur l'analyse des allergènes utilisant un spectromètre de masse à haute résolution n'a été communiqué à ce jour. Le travail que nous avons publié est donc le premier utilisant des spectromètres de masse haute résolution pour qualifier et quantifier des allergènes de parfumerie dans des matrices de fragrance.

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Received: 22 June 2020 | Revised: 27 October 2020 | Accepted: 1 November 2020

DOI: 10.1002/ffj.3639

RESEARCH ARTICLE

WILEY

How high-resolution mass spectrometry can help for the accurate quantification of difficult fragrance allergens

Pierre-Alain Remy^{1,2}  | Christophe Pérès¹  | José Dugay² | Elise Corbi¹  | Nathalie David¹ | Jérôme Vial² 

¹Chanel, Laboratoire Recherche et Analyses, Neuilly-sur-Seine, France

²LSABM, UMR CBI 8231, ESPCI Paris-PSL Research University-CNRS, Paris, France

Correspondence

Pierre-Alain Remy, Chanel, Laboratoire Recherche et Analyses, 135 Avenue Charles de Gaulle, 92200 Neuilly-sur-Seine, France.
Email: pierre-alain.remy@chanel.com

Funding information

Association Nationale de la Recherche et de la Technologie

Abstract

Two high-resolution mass spectrometers (HRMS) with different analyzer technology, Orbitrap and hybrid quadrupole time-of-flight (QTOF), were compared with a low-resolution mass spectrometer, quadrupole, to analyse a set of 35 difficult allergens. These difficult allergens are commonly coeluted fragrance allergens with matrix compounds, using standard gas chromatography-mass spectrometer conditions, from the extended list of the Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS). Although the fundamental role of chromatographic separation has been demonstrated many times, the aim of this work is to demonstrate the benefits of high-resolution. The added value of high-resolution was illustrated in both a qualitative and a quantitative way. For qualitative aspect, the high resolution extracted ion signals of these two detectors were compared with the low-resolution extracted ion signals. About 50% of the coeluted cases observed with the low-resolution detector are easily resolved by the two high-resolution detectors. For the quantitative aspect, an accuracy profile methodology and a performance metric were used to propose an overall evaluation. The Orbitrap mass spectrometer demonstrated a better overall performance, while the QTOF presented similar or even lower quantification performances than the quadrupole on the set of analysed fragrances.

KEYWORDS

accuracy profile, fragrance, high-resolution, mass spectrometry, volatile allergens analyses

1. Introduction

In 2003, the European cosmetics directive 2003/15/EC⁷¹ regulated 26 fragrance allergens, 24 being chemically defined compounds and 2 natural extracts in accordance with the Scientific Committee on Cosmetics and Non Food Products (SCCNFP) publication of 1999

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

related to cosmetic products. In 2009, the European cosmetics regulation (EC) N°1223/2009⁷² took over the same provisions, requesting to inform the consumers if their presence is above 10 mg/kg in leave-on products or 100 mg/kg in rinse-off products.

In 2011, the opinion of 1999 was reviewed (SCCS/1459/11) , advising to extend this list to 57 chemically-defined compounds and 28 natural extracts¹⁴³.

Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is the commonly used technique to quantify allergens^{3–25}, so the analytical method to quantify the allergens compounds is based on this setup⁹⁰ using a quadrupole as mass analyzer and 2 analytical columns of different polarity to limit the number of coelutions with. Because of this dual analysis and the complexity of fragrance matrices, data treatment is time consuming and requires trained analysts to accurately quantify coeluting compounds at the 10 mg/kg level. This method was standardized in 2012 as EN 16274²⁵. The standardized method²⁵ introduced a decisional tree, which helps analysts to decide which concentration to report during data treatment. In 2016, the International Fragrance Association (IFRA) method for the analyze of the extended list¹⁸ was based on EN 16274²⁵.

Despite the decisional tree of the EN 16274²⁵, this standard method tends to overestimate or underestimate the quantification of allergens due to matrix effect. The matrix effect consists in the suppression of ionization of a compound due to co-eluting compounds. To solve this matter, two dimensional approaches were described for fragrance analysis: comprehensive (GCxGC)^{95–100,146} and heart-cutting (GC-GC)^{103–105,147}. GCxGC is the most powerful system to improve the separation capacity, providing a whole 2D sample analysis, but can be difficult to implement in routine and requires specific data processing, which is not the case with GC-GC. Heart-cut methods have traditionally been used to improve chromatographic separations in a limited number of complex elution windows^{103,104} or by multiple heart-cut strategies^{105,147}. Other published works used tandem mass spectrometry (MS/MS) coupled with GC to limit the matrix effect^{107–110} for different types of matrices (cosmetic^{107,109}, toy¹⁰⁸ or extraction from water¹¹⁰), but MS/MS cannot tackle the problem of suppression of compound ionization.

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

To our knowledge, only 3 studies focused on the extended fragrance allergen list^{100,108,147}. The first one was Lv and al.¹⁰⁸ who worked on 48 compounds out of the 57 in toys. Rey and al.¹⁴⁷ were the first to propose a method to analyze and quantify all the allergens of the extended list in perfume by GC-GC-MS and validated this method by using the accuracy profile approach^{111,112,148}. In their work Rey and al.¹⁴⁷ obtained 40 accuracy profiles within the acceptance limits for the first fragrance matrix and 43 for the second one over 69 compounds. Recently Belhassen and al.¹⁰⁰ published a GCxGC-MS method on the extended list and a decisional tree for the quantification. This decisional tree was adapted to the GCxGC-MS setup, and based on the match factor, reverse match factor with the library and with the difference of retention time between matrix and standard.

Some of the listed allergens are known to be more often coeluted and difficult to quantify in several matrices. In the present work, the authors ask lab operators to list recurring difficult cases and 35 compounds were found and described in Table 1. These 35 compounds are considered as “difficult fragrance allergens” because in routine analysis, they often lead the operator to the last part of the decisional tree from the EN 16274²⁵, that is to report a concentration with the mention “*not validated according to the methodology*”. For the majority of fragrance matrices, the other fragrance allergens can be quantified by the standardized method²⁵ with a quadrupole analyzer.

This paper proposes to consider mono-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry (HRMS) as an option to make easier the quantification of “difficult fragrance allergens” compared to the use of low-resolution mass spectrometry (LRMS). Main advantage of high resolution is to provide the exact mass of the fragments, that allows to separate isobaric fragments. A high-resolution mass spectrometer must have a resolution greater than 10000, while low-resolution mass spectrometer has a resolution below 2000. Resolution is defined by $m/\Delta m$, where m is the mass of ion and Δm the full width at half maximum (FWHM). Different types of detectors can be used to have high-resolution mass spectrometry. One type is the time-of-flight technology, this technology has been described by Wiley and McLaren⁴⁸ and by Mamyrin et al⁵². Another type is the

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Orbitrap technology, described by Makarov in 2000⁵⁴ and the coupling with a GC in 2010 by Peterson et al⁵⁸.

The high-resolution mass spectrometer detectors used in this work were an hybrid quadrupole coupled to a time-of-flight mass detector (QTOF), which provided the exact mass with 4 digits with a mass accuracy of 5 ppm, and an Orbitrap mass spectrometer, which provided the exact mass with 5 digits with a mass accuracy of 3 ppm for external calibration. Orbitrap technology is also considered as very high-resolution mass spectrometry. Intermediate-resolution mass spectrometry (spectrometer with a resolution between 2000 and 10000) was not considered in this work.

In the first part of this paper, HRMS detectors (Orbitrap and QTOF) were evaluated comparing HRMS chromatograms and LRMS chromatograms for qualitative purpose. The second part is dedicated to the evaluation of quantitative performance. HRMS and LRMS systems were tested using the accuracy profile methodology^{111,112,148} for the 35 difficult fragrance allergens. This statistical approach has already been successfully applied in various areas^{5,149–153}. It is based on the total error (trueness + precision) of an analytical measurement and compares it to a pre-established acceptance limit. Moreover, the graphical representation obtained at the end of the validation is a useful decision-making tool for the analyst.

Table 1: Chemical information and selected ions for the 35 allergens

Allergens (IFRA' s nomenclature)				m/z GC- Quadrupole			m/z GC-Orbitrap			m/z GC-QTOF		
Number	Name	CAS	Formula	1 st	2 nd	3 rd	1 st	2 nd	3 rd	1 st	2 nd	3 rd
1	Benzaldehyde	100-52-7	C ₇ H ₆ O	105	106	51	105.03358	106.0411	77.03860	105.0336	51.0230	106.0413
2	trans-beta Terpineol	7299-40-3	C ₁₀ H ₁₈ O	93	136	71	136.12476	93.06999	71.04915	136.1250	93.0700	71.0492
3	cis-beta Terpineol	7299-41-4	C ₁₀ H ₁₈ O	136	93	71	136.12474	93.06998	71.04915	136.1250	93.0701	71.0492
4	alpha Terpineol	98-55-5	C ₁₀ H ₁₈ O	136	59	121	136.12470	59.04917	121.10125	136.1247	59.0492	121.1015

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Allergens (IFRA' s nomenclature)				m/z GC- Quadrupole			m/z GC-Orbitrap			m/z GC-QTOF		
Number	Name	CAS	Formula	1 st	2 nd	3 rd	1 st	2 nd	3 rd	1 st	2 nd	3 rd
5	gamma Terpineol	586-81-2	C ₁₀ H ₁₈ O	136	121	93	136.12468	93.06996	121.10125	136.1250	121.1015	93.0701
6	Methyl salicylate	119-36-8	C ₈ H ₈ O ₃	120	152	92	152.04688	120.02070	92.02577	152.0471	120.0207	92.0258
7	Methyl-2-Octynoate (Folione®)	111-12-6	C ₉ H ₁₄ O ₂	111	123	95	111.04453	123.08048	95.08562	111.0441	123.0805	95.0857
8	Citronellol	106-22-9	C ₁₀ H ₂₀ O	138	69	95	138.14031	69.06989	95.08556	69.0701	138.1407	95.0857
9	Neral	106-26-3	C ₁₀ H ₁₆ O	69	119	84	119.08559	69.06992	84.05704	119.0856	69.0701	84.0571
10	Carvone	99-49-0	C ₁₀ H ₁₄ O	108	54	82	54.04643	108.09335	82.04133	82.0413	54.0465	108.0936
11	Anise alcohol	105-13-5	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	109	137	137.05988	109.06491	138.06744	138.0677	109.0650	137.0600
12	Cinnamyl alcohol	104-54-1	C ₉ H ₁₀ O	115	92	78	92.06204	115.05433	78.04648	115.0545	92.0622	78.0466
13	delta Damascone	57378-68-4	C ₁₃ H ₂₀ O	192	123	69	192.15086	123.11687	69.03354	69.0337	192.1515	123.1172
14	beta Caryophyllene	87-44-5	C ₁₅ H ₂₄	204	133	93	133.10129	204.18723	93.06998	204.1877	133.1015	93.0701
15	Isoeugenol	97-54-1	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	149	131	164	149.05975	164.08311	131.04927	149.0600	164.0836	131.0493
16	alpha Isomethylionone	127-51-5	C ₁₄ H ₂₂ O	150	206	135	135.08045	150.10390	206.16650	150.1044	135.0805	206.1671
17	Eugenyl acetate	93-28-7	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	164	149	131	149.05977	164.08308	131.08565	149.0601	164.0831	131.0858
18	Butylphenyl methylpropional (Lilial)	80-54-6	C ₁₄ H ₂₀ O	189	147	204	189.12740	147.11688	204.15094	204.1515	189.1273	147.1172
19	3-propylidene phthalide 1	94704-89-9	C ₁₁ H ₁₀ O ₂	104	174	159	159.04403	174.06760	104.02576	104.0258	174.0680	159.0440
20	3-propylidene phthalide 2	56014-72-3	C ₁₁ H ₁₀ O ₂	159	174	104	159.04411	174.06757	104.02573	159.0440	174.0680	104.0258
21	Isoeugenyl acetate	93-29-8	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	164	149	131	164.08308	149.05971	131.04922	149.0600	164.0831	131.0493
22	alpha Amyl cinnamaldehyde	122-40-7	C ₁₄ H ₁₈ O	201	129	202	129.06992	201.12740	202.13513	201.1280	129.0701	202.1355
23	Hydroxyisohexyl 3-cyclohexene carboxaldehyde (HICC)(Lyrall®) 2	51414-25-6	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	192	136	177	192.15082	136.08835	177.12737	192.1508	136.0884	177.1278
24	HICC (Lyrall®) 1	31906-04-4	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	192	136	177	192.15089	136.08836	177.12740	192.1508	136.0884	177.1278
25	Iso E® Super 1	54464-57-2	C ₁₆ H ₂₆ O	191	234	121	191.17943	121.10126	109.10130	191.1793	121.1014	109.1014

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Allergens (IFRA' s nomenclature)				m/z GC- Quadrupole			m/z GC-Orbitrap			m/z GC-QTOF		
Number	Name	CAS	Formula	1 st	2 nd	3 rd	1 st	2 nd	3 rd	1 st	2 nd	3 rd
26	Iso E® Super 2	68155-67-9	C ₁₆ H ₂₆ O	191	121	109	191.17946	121.10130	109.10130	191.1793	121.1014	109.1014
27	alpha Santalol	115-71-9	C ₁₅ H ₂₄ O	93	94	122	93.06999	94.07776	122.10905	202.1716	93.0701	94.0777
28	alpha Amylcinnamyl alcohol	101-85-9	C ₁₄ H ₂₀ O	115	133	204	133.06485	204.15094	115.05433	204.1513	115.0544	133.0650
29	Farnesol (2Z,6E)	4602-84-0	C ₁₅ H ₂₆ O	179	69	93	179.14311	69.06994	93.07000	179.1434	69.0701	93.0700
30	Iso E® Super 3	68155-67-9	C ₁₆ H ₂₆ O	234	191	135	191.17929	234.19779	135.11691	234.1978	191.1793	135.1171
31	Farnesol (2E,6E)	4602-84-0	C ₁₅ H ₂₆ O	179	69	93	179.14317	69.06995	93.07002	93.0700	179.1434	69.0701
32	beta Santalol	77-42-9	C ₁₅ H ₂₄ O	94	93	122	94.07780	93.07003	122.10908	94.0777	93.0701	122.1091
33	alpha Hexylcinnamaldehyde	101-86-0	C ₁₅ H ₂₀ O	215	129	216	215.14313	129.06989	216.15105	215.1431	216.1511	129.0699
34	alpha Acetyl cedrene (Vertofix®)	32388-55-9	C ₁₇ H ₂₆ O	231	246	161	246.19806	231.17441	161.09612	246.1979	231.1750	161.0964
35	Hexadecanolide	109-29-5	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	111	83	254.22406	111.11687	83.08553	254.2241	111.1170	83.0857
ISTD A	1,4-Dibromobenzene	106-37-6	C ₆ H ₄ Br ₂	236	238	234	235.86534	233.86755	237.86313	235.8651	237.8630	233.8672
ISTD B	4,4'-Dibromobiphenyl	92-86-4	C ₁₂ H ₈ Br ₂	312	314	310	311.89655	309.89877	313.89441	311.8967	313.8945	309.8987

2. Experimental

2.1. Reagents, Standard and samples

The allergens were supplied by Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France), BLH-PIM (Saint-Vallier-de-Thiey, France), Charabot (Grasse, France), DRT (Dax, France), Firmenich (Geneva, Switzerland), Givaudan (Vernier, Switzerland), IES (Allauch, France), IFF (New-York, USA), Indukern (Barcelona, Spain), Mane (Le-Bar-sur-Loup, France), Moellhausen (Vimercate, Italia), Niel (Grasse, France), PCW (Mouans-Sartoux, France), Robertet (Grasse, France), SIPA (Grasse, France), Symrise (Holzminden, Germany), Nactis Synarome (Chartres, France), Takasago (Ota, Japan) and Ventos (Barcelona,

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Spain). The 24 allergens of the EC regulation 1223/2009 and the other listed by SCCS were weighted in standard solutions.

In order to lessen reactions between compounds allergens standards were split in three different solutions at 5 g/L in 2-fluorotoluene (Sigma-Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France). The first solution contained the carbonyl compounds and the two other solutions the non-carbonyl compounds. Preparation of internal standards (ISTD) was based on the EN 16274²⁵, an internal standard solution of 1,4-dibromobenzene and 4,4'-dibromobiphenyl (both Sigma-Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France) was prepared in 2-fluorotoluene at 10 g/L. The same solvent was used to prepare the intermediate dilution mixing the three standard solutions (500 mg/L) and the final solution of ISTD (100 mg/L). Then, a final solution of standard allergens was prepared by dilution in ethanol (96.2% purity) supplied by Dislaub (Buchères, France) before preparing the calibration solutions (2-40 mg/L). The calibration solutions were obtained by an addition of different volumes of final standard solution and a fixed volume of final ISTD solution (100 µL) completed at 1 mL with ethanol.

Six representative fragrance compositions were analyzed (label A to F). Five matrices were chosen due to their high number of allergens with a final result *"not validated according to the methodology"* and one is a composition without allergen of the extended list. The matrices were diluted at 20%, in ethanol with ISTD at 10 mg/L dilution, the vial. The 20% dilution was chosen to limit overloading of columns and detectors.

2.2. Instrumentations and analytical conditions

2.2.1. Common conditions

All instruments were equipped with a split/splitless injector containing ultra-inert inlet liner (Agilent Technologies, Les Ulis, France). Before each series of injection, the inlet and septum were changed. For all instruments a split ratio of 1:20 was applied, 1 µL of sample was injected and the inlet was set at 250 °C.

The same column was used HP-5MS UI (Agilent Technologies, Les Ulis, France), 30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm film thickness, in each system. Helium (>99.9999 %, Messer,

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Suresnes, France) was used as carrier gas. The flow was adapted for each instrument, in order to lock each method on the majantol® at 18.39 minutes.

GC ovens temperature were programmed at 5 °C/min from 60 °C (held 2 min) to 280 °C (held 2 min).

The transfer line was heated at 280 °C and the ion source at 250 °C. The mass range scanned was between 50 and 350 amu. The ionization was performed by electron ionization at 70 eV.

2.2.2. GC-Orbitrap

The GC-Orbitrap system was composed of a Trace1310 gas chromatograph equipped with a Triplus autosampler. It was coupled to an Exactive Orbitrap mass spectrometer, all supplied by ThermoFisher (Les Ulis, France). Full scan acquisition mode was applied with an acquisition rate of 7 Hz, a resolving power of 60000 at m/z 200, the automatic gain control (AGC) target was set at 10^6 and the injection time (IT) in auto mode. Tune and mass calibration were performed before each acquisition batch with perfluorotributylamine (PFTBA).

2.2.3. GC-QTOF

The GC-QTOF system was composed of an Agilent GC 7890B gas chromatograph supplied by Agilent Technologies (Les Ulis, France) equipped with a MPS (MultiPurpose Sampler) autosampler supplied by Gerstel (RIC, Saint-Priest, France). The column was connected directly to an Agilent QTOF 7250 mass spectrometer (Agilent Technologies, Les Ulis, France). Full scan acquisition mode was applied with an acquisition rate of 5 Hz and a resolving power between 25000 and 30000 at m/z 69. Mass calibration was performed with PFTBA before each acquisition batch and between each sample of the batch.

2.2.4. GC-Quadrupole

The GC-Quadrupole system was composed of an Agilent GC 7890B gas chromatograph supplied by Agilent Technologies (Les Ulis, France) equipped with a MPS (MultiPurpose Sampler) autosampler supplied by Gerstel (RIC, Saint-Priest, France). The column was connected to an Agilent inert MSD 5977A with a triple axis detector (Palo Alto, USA). The

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

system was operated in SIM/Scan mode (supplementary data S1), with an acquisition rate of 3.125 Hz [N=1], a threshold of 75, a gain factor of 3 and a dwell time of 10 ms. Tune was performed before each acquisition batch with PFTBA.

2.2.5. Determination of exact mass from specific ions

The exact mass of the specific ions from the 35 difficult allergens was determined for both HRMS system by injecting each matrix non-spiked and spiked with 10 mg/L of allergens. The comparison of both matrices chromatograms was made in order to find specific ions and their exact mass (Table 1).

2.2.6. Evaluation of MS detectors

For qualitative work, the extracted ion HRMS chromatograms were compared to extracted ion LRMS chromatograms for the coeluted cases. In this part, the 6 matrices were analyzed. A standard solution at 10 mg/L was injected along with the 6 non-spiked matrices. For each coeluted case, the target ion chromatogram was obtained and HRMS chromatograms, exacted mass ± 20 ppm for the GC-QTOF and ± 5 ppm for the GC-Orbitrap, were compared to LRMS chromatograms, unitary mass ± 0.5 m/z .

For quantitative work, the performances of MS detectors, were evaluated and compared using the accuracy profile method^{111,112,148}. It is a useful tool that aids the analyst in determining whether method performance is compliant with its requirements, *i.e.* its acceptance limit. It is based on an evaluation of the trueness and intermediate precision. The acceptance limit is a threshold value, fixed by users in relation to the method objectives. The method performance is characterized by the β tolerance interval which is the interval that contain, in average, a proportion β of the future results that will be generated by the method^{111,112,148}. The β value was fixed at 80%¹⁵⁴ and the acceptance limit set at 30%¹⁵⁴ in the present study.

Matrices A and F were selected for this part. Five levels of calibration (2, 5, 10, 20 and 40 mg/L) were injected along with 4 levels of spiked matrix, *i.e.* validation samples, (5, 10, 15

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

and 20 mg/L) and a non-spiked matrix in triplicates. Four series, corresponding to 4 days, were carried out. This experimental design represents eight days of analyses by instrument (one by series). The best accuracy was mainly needed around 10 mg/kg concentration, and the validation plan was built accordingly. The complete plan represented a total of 624 analytical runs and 65 520 verified analytes, for 576 hours analysis and 576 hours of retreatment. Retreatment means here the work required to preprocess a chromatogram, for each series to verify that calibration curves respect EN 16274²⁵ criteria, to verify that integrations were correct and to build accuracy profiles to get the useful information.

2.2.7. Data processing

For GC-Orbitrap, data processing was performed with TraceFinder (v4.1, 2019, ThermoFisher, Les Ulis France), the extraction window was set to ± 5 ppm.

For the two other systems, data processing was performed with MassHunter quantification (v10.1, 2019, AgilentTechnologies, Les Ulis, France). For the GC-QTOF the extraction window was set to ± 20 ppm using SureMass® Agilent proprietary algorithm. This algorithm uses profile datas and transforms them in 3D to identify more precisely MS peaks. Then, the algorithm focuses on peaks with a significative height change (in retention or m/z).

For the GC-quadrupole the SIM signal was considered.

3. Results and Discussion

3.1. Qualitative analyses

As a reminder, the 35 difficult allergens are compounds that often lead the operator to the final part of the decisional tree from EN 16274²⁵. Figure 20 shows a “typical” GCMS-quadrupole chromatogram of fragrance composition (matrix A). The chromatogram is complex, and more than 200 peaks are present. The main challenge is the coelution between allergens and matrix compounds. Although the extract ion or SIM windows (isobaric). In order to avoid this issue with HRMS, specific ions for the allergens were searched in the six matrices and are described in Table 2. However, 5 difficult allergens

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

were present at high concentration above spiked level (more than 60 mg/L) for A, 7 for B and C, 15 for E and none for D and F. These high concentrated allergens are usually quantified by GC-FID (Flame Ionization Detector). Thereafter and in order to have the same conditions than other instruments, the QTOF was used like a TOF, and MS/MS was not considered. In Table 1, the fragments used for the quantitation of benzaldehyde and alpha Santalol are indeed not the same for the different analyzers. The ions from the standard method²⁵ were selected for benzaldehyde, but the fragment 51 was detected with a very-low abundance or not detected with the GC-Orbitrap. The fragment 77 was selected instead for this system because it had a much higher abundance. The fragment 202 was selected instead of the fragment 122 for the GC-QTOF because this fragment gave more compliant results.

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

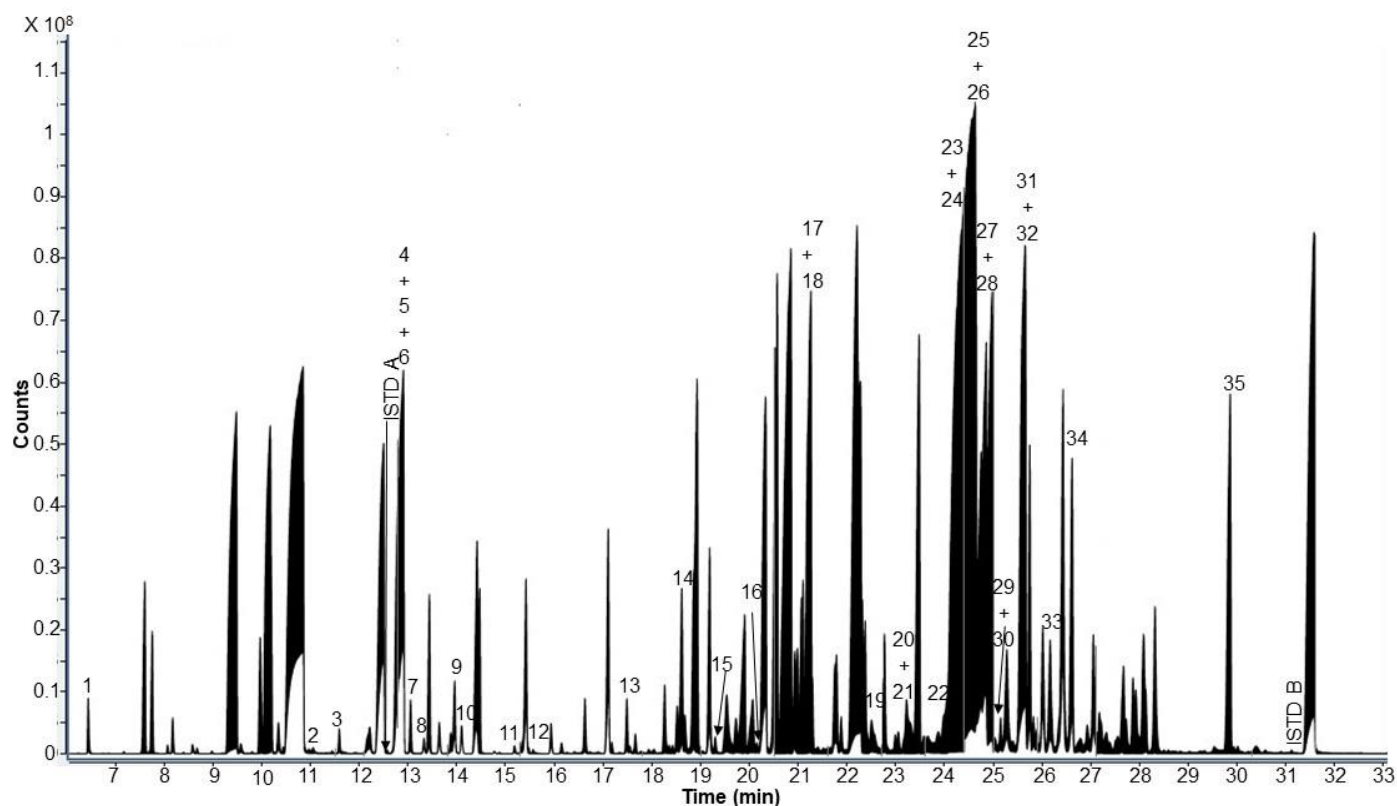


Figure 20: GCMS Quadrupole chromatogram (TIC) for the matrix A spiked with 10 mg/L of allergens. The numbers correspond to the allergens listed Table 1, ISTD A is the 1,4-Dibromobenzene and ISTD B is the 4,4'-Dibromobiphenyl

Figure 20 illustrated a first phenomenon, the allergens retention times may shift matrix dependently. This phenomenon contributes to make more difficult the analyst life trying to identify and quantify the fragrance allergens. Only GC-Orbitrap chromatograms was shown in Figure 21 with a mass precision of ± 5 ppm, but the same trend was observed with GC-QTOF analysis and its mass precision (± 20 ppm).

As can be seen on Figure 21, the LRMS chromatograms contained more interferent signals than the HRMS' ones. The input of HRMS systems provided "filtered" chromatograms proof of an increase expected selectivity. Moreover, numerous false positive were identified out of the expected retention time areas (grey areas). HRMS detectors demonstrated the presence or absence of some difficult allergens (Figure 21 A.

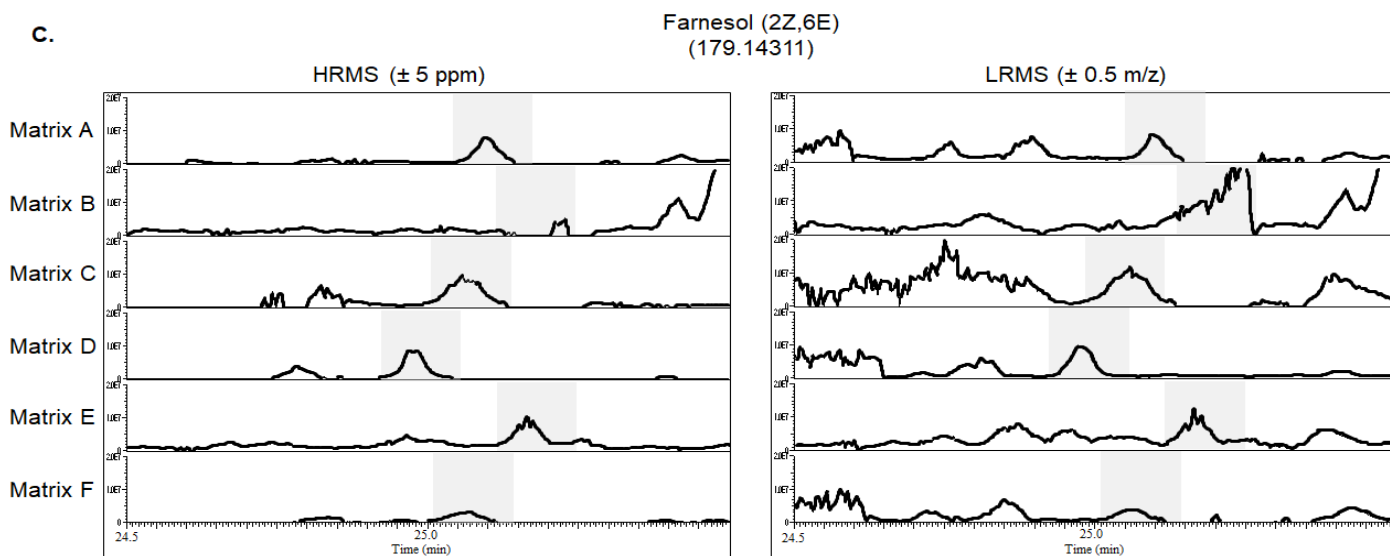
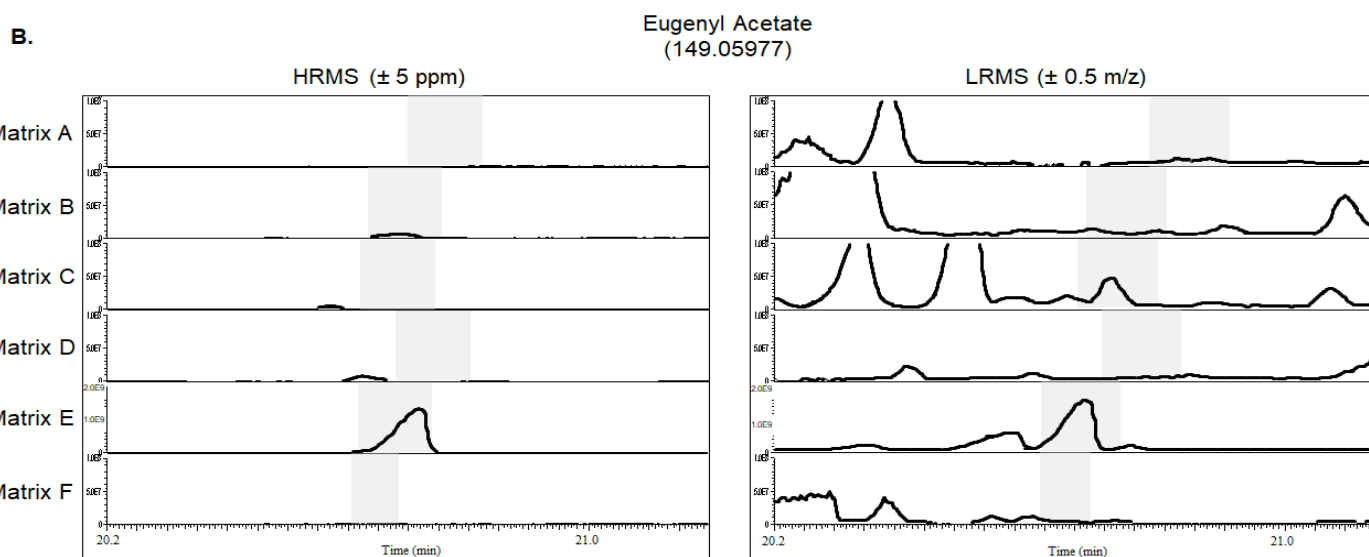
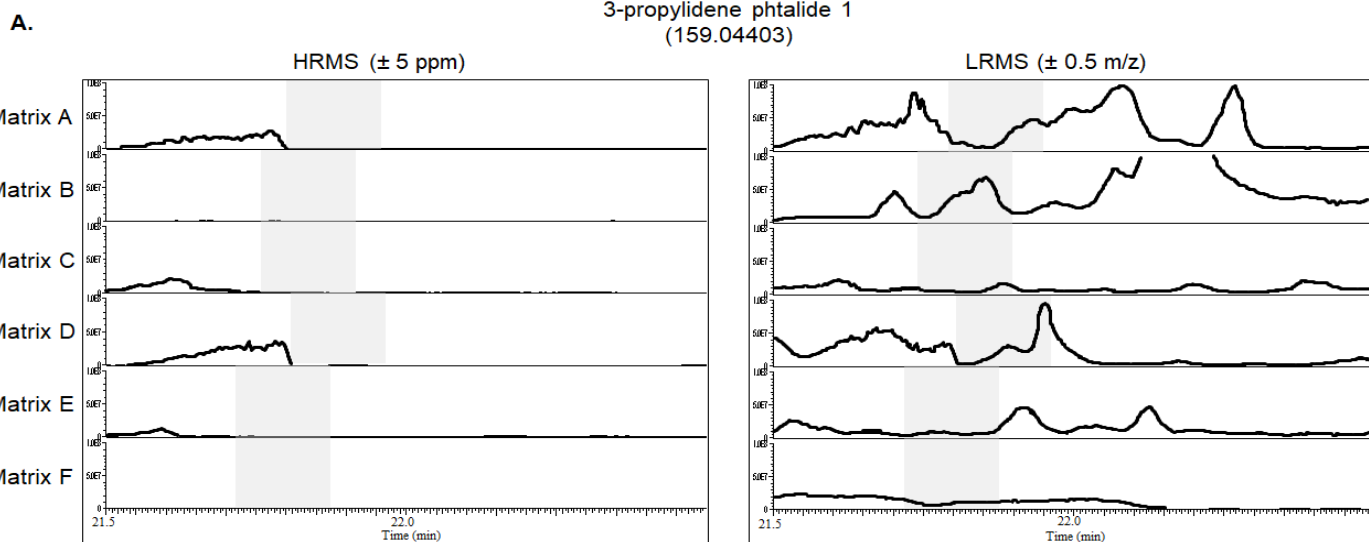
Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

and 2B.). For 3-propylidene phthalide 1 (Figure 21 A.), no signal was observed around the retention time (grey area) using HRMS for matrices B, C, E, F, while signal was detected using LRMS. For these 4 matrices, the absence of this analyte was demonstrated with a HRMS analysis only. For matrices A and D, the absence was not demonstrated, since an interference peak remained around the retention time on HRMS signal. Eugenyl acetate (Figure 21 B.) is another example. For matrix E, this allergen was present at high concentration, for matrices A, B, C and F: its absence was demonstrated and was not for matrix D.

The differences observed between the chromatograms in HRMS and LRMS around the 3-propylidene phthalide 1 in Figure 21 A., could be explained by the spectra of Figure 22 A., illustrating the case for matrix B. Figure 22 A. shown the interest of HRMS for a specific ion (m/z of 159). The ion at m/z 159.04395, present in the spectrum obtained from the calibration level, is characteristic of this analyte. The ion at 159.11691 (difference of 459 ppm) present in the spectrum of non-spiked matrix is an interferent compound from the matrix. With LRMS, both ions could not be separated whereas HRMS could help differentiating these two ions. Figure 22 B. illustrates that the improved selectivity observed for 3-propylidene phthalide 1 was also repeated for other interfered allergens like alpha hexylcinnamaldehyde in matrix C. The ion 129.06996 specific of the allergen were successfully distinguished from the ions 129.09106 (difference of 163 ppm) and 129.05477 (difference of 118 ppm) from a matrix other compound.

Nevertheless, situations where HRMS were not powerful enough to tackle the specificity challenge were observed. The HRMS detectors could not demonstrate the presence or absence of allergens for the six matrices even with the exact mass as illustrated Figure 21 C. with the farnesol (2Z,6E). A potential confusing signal remained on the HRMS chromatograms around the retention time, so an operator could not confirm presence or absence of the analyte.

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.



Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Figure 21: Chromatograms of the 6 matrices for HRMS, represented by GC-Orbitrap, against LRMS. Grey areas correspond to retention time.

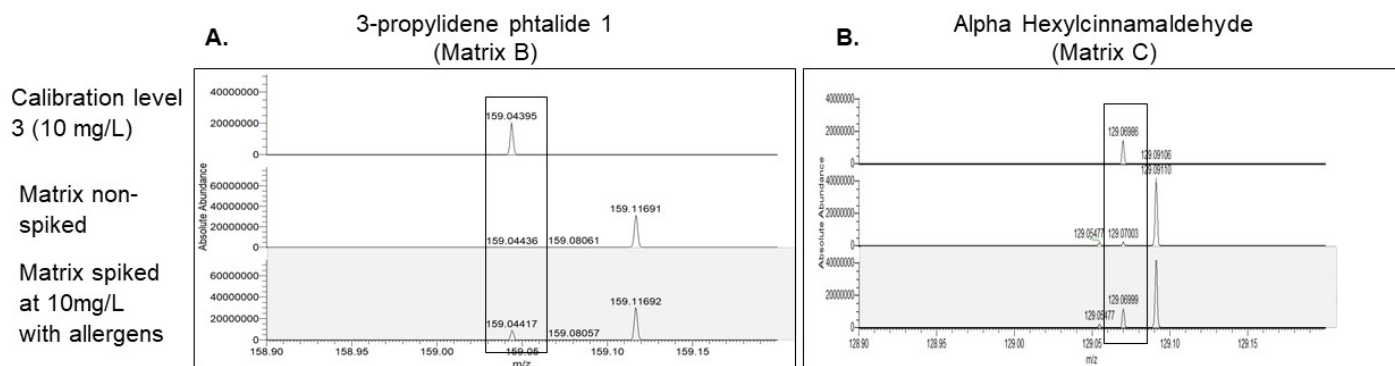


Figure 22: HRMS Orbitrap spectra zoomed around the allergen ion (in the rectangle), A. 159.04395 (± 5 ppm) for 3-propylidene phthalide 1 and B. 129.06996 (± 5 ppm) for alpha-hexylcinnamaldehyde

Table 2 presents the number of coeluted cases with LRMS detector for each matrix and the number of resolved cases with HRMS detectors. The two HRMS detectors had the same results for the resolved cases, so their results are exposed in the same column of Table 2.

As expected, some coeluted cases were over the different matrices, i.e. a difficult allergen was interfered by the same matrix ingredient in different matrices, like the gamma terpineol interfered by the ethyl linalool 2 (Supplementary data 2, 262) present for three matrices. These similar cases were considered as one unique case, for example the gamma terpineol / ethyl linalool 2 interference, is a unique case. 51 unique cases were noticed through the 6 matrices. Twenty-four of these unique cases were resolved with HRMS analysis. Two allergens were not coeluted at all for the 6 studied matrices, butylphenyl methylpropional and isoeugenyl acetate, but they are still difficult allergens in routine analysis.

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Table 2: Number of coeluted cases, amongst the 35 allergens, for LRMS detector and the resolved cases for HRMS detectors for each matrix

	LRMS detector	HRMS detectors
Matrix	Coeluted cases	Coeluted cases resolved
A	18	7
B	14	8
C	12	4
D	14	7
E	14	7
F	14	7

For some allergens, their presence or absence remained difficult to evaluate on a qualitative way, like the alpha santalol or the farnesol (2Z,6E) (Figure 21 C.). Although the proportion of resolved unique cases is roughly 50%, one have to keep in mind that increase specificity bring by HRMS makes the signal of other analytes easier to process. Thanks to HRMS analyses data process, a list of matrix interferences was established (supplementary data S2, 262). Some well-known interferences were identified like the different isomers of hedione® with the farnesol's isomers or santalol's isomers, some other are more specific to a matrix like ambrettolide and hexadecanolide. This list is not exhaustive and is given for information purposes only.

3.2. Quantitative analyses

For the quantitative analysis only two characteristic matrices were kept (A and F). Matrix A had the highest number of coeluted cases (18) and matrix F had the lowest number of coeluted cases (out of range cases not considered). For both matrices A and F and each mass spectrometer the accuracy profiles were drawn for the 35 difficult allergens (Supplementary data 3 and 4). In order to obtain the best accuracy profile, the quantified ions were selected according to the IFRA decision tree¹⁸. If the profile was not within the

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

criteria, a different ion was selected to try to get a better profile. This represented 28 profiles over 195. The different ions for each compound are detailed in Table 3. The accuracy profiles obtained with the quadrupole were chosen as the reference to which HRMS detectors ones were compared.

Accuracy profiles obtained for cinnamyl alcohol and isoeugenol on each mass spectrometer are presented in Figure 23. These examples illustrate a general trend for the accuracy profiles. Indeed, the number of profiles for the GC-Orbitrap with a validated range covering the whole validation range, i.e. from 5 to 20 mg/L, was 11 for matrix A and 19 for matrix F. It was higher than for the GC-Quadrupole, 4 for matrix A and 8 for matrix F, itself higher than for the GC-QTOF, 0 for matrix A and 1 for matrix F.

The GC-Orbitrap helped to quantify some difficult allergens that the GC-Quadrupole could not do, like the cinnamyl alcohol (Figure 23A. and C.). On the other hand, the GC-QTOF technology had no gain to quantify the 35 difficult allergens for the two matrices. As an example, the GC-Quadrupole had a good accuracy profile for the benzaldehyde in matrix F and the GC-QTOF not (supplementary data 4, 279). That was surprising because in the qualitative part the GC-QTOF demonstrated the same performances than GC-Orbitrap.

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

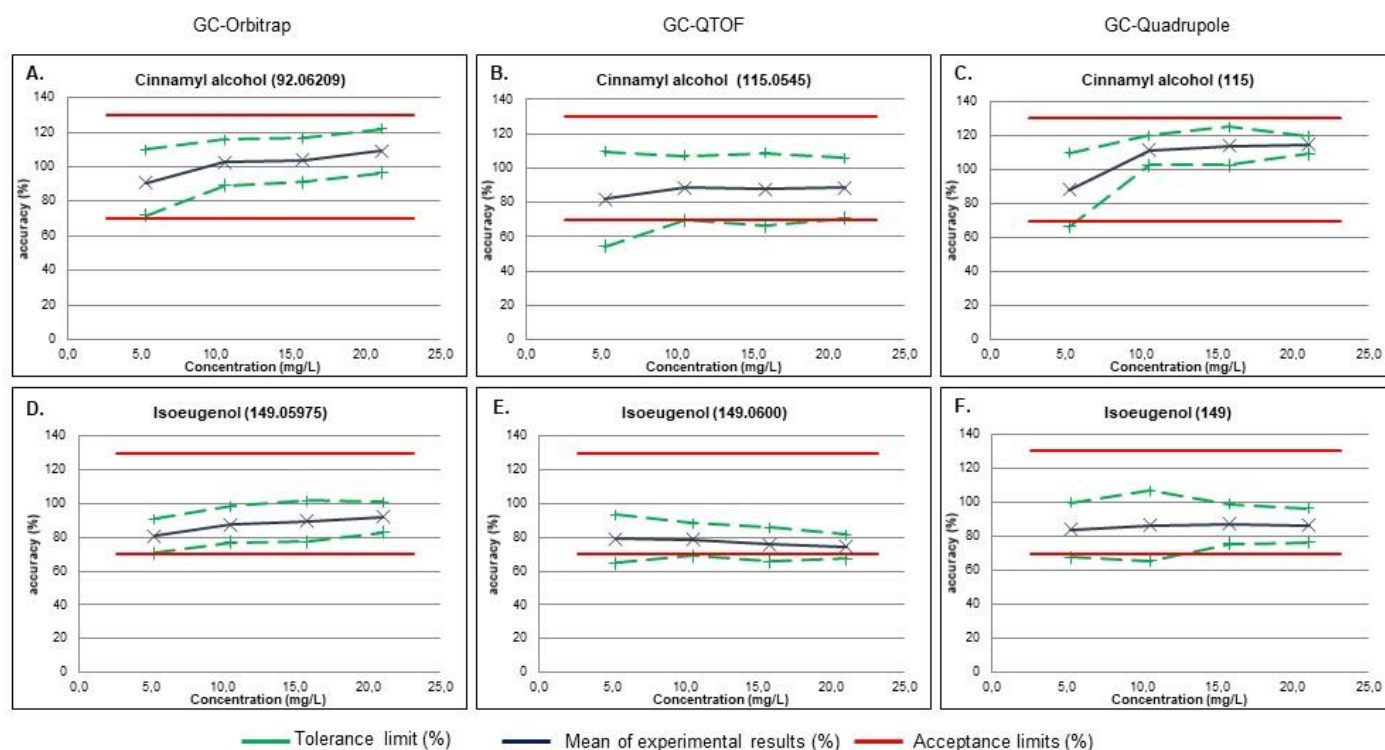


Figure 23: Accuracy profiles for cinnamyl alcohol with A. GC-Orbitrap, B. GC-QTOF, C. GC-Quadrupole and Isoeugenol with D. GC-Orbitrap, E. GC-QTOF, F. GC-Quadrupole (matrix F)

3.2.1. Performance evaluation

In order to compare the overall performances of the mass spectrometers, we proposed a metric based on the accuracy profiles obtained for the 35 difficult allergens. For each compound and each system, a score was attributed to its accuracy profile. This score corresponded to the percentage of the tolerance interval within the acceptance limit as illustrated on Figure 24 D. So, if all the tolerance interval was inside the acceptance limits, the score was 100, if only 30% was inside, the score was 30. 5 typical cases are illustrated on Figure 24. Then to provide an overall score, all the individual scores were averaged.

The results for the three systems were sum up in Figure 25. GC-Orbitrap demonstrated very good results compared to the GC-Quadrupole ones, itself better than the GC-QTOF ones. It must be kept in mind that the performance evaluation was based only on the 35

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

difficult allergens. The other allergens, “easier” to quantify, were considered as having a fully satisfactory accuracy profile for the 3 systems.

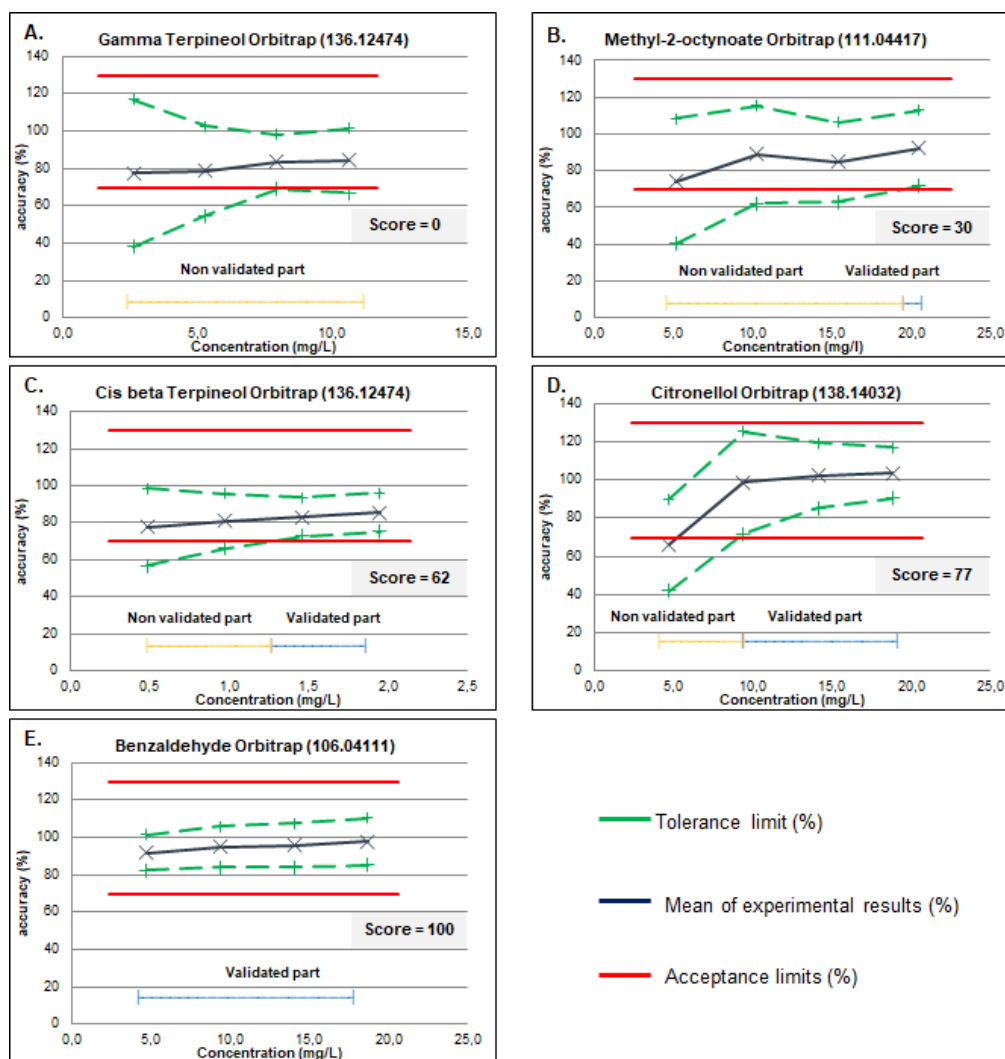


Figure 24: Example of accuracy profiles for matrix F with a performance evaluation of A. 0, B. 30, C. 62, D. 77, E. 100 over 100

The same operator prepared and injected the samples on each system. That help to exclude any preparation issues. A possible explanation for such a difference between the two high-resolution detectors could be the technology itself. The Orbitrap technology makes fragments orbit around the detector where the TOF technology is based on the

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

travel time of the fragment between the source and the detector. Maybe the orbitrap technology permitted to avoid more matrix effects than the TOF technology, like Abushareeda and al. observed in urine matrix for the quantification of doping compounds¹⁵⁵. Two factors, amongst others, can be found behind the technology word: dynamic range and algorithm. The QTOF dynamic range is narrower than the Orbitrap one (5 order against 6). The SureMass® algorithm is maybe not adapted to quantify these difficult allergens in these two fragrance matrices. It seemed that the TOF technology in high-resolution was not adapted to quantify these compounds in fragrance matrices, however this trend should be confirmed by the evaluation of other TOF systems.

Even with the best HRMS detector, all the profiles did not allow a comprehensive validation within the whole range of concentration for all the compounds, which explained why no overall score was 100. For the orbitrap, some low scored profiles could be explained by the matrix effect still present, even with the high resolution, for example for Iso E® Super 1 and 2 (Supplementary data 3 and 4, 264 and 279). For the QTOF, the rather disappointing performance score could be explained by the same reason detailed before. As said before MS/MS couldn't tackle ionization suppression issues, the low scored profiles observed illustrated that they cannot be tackled neither by HRMS.

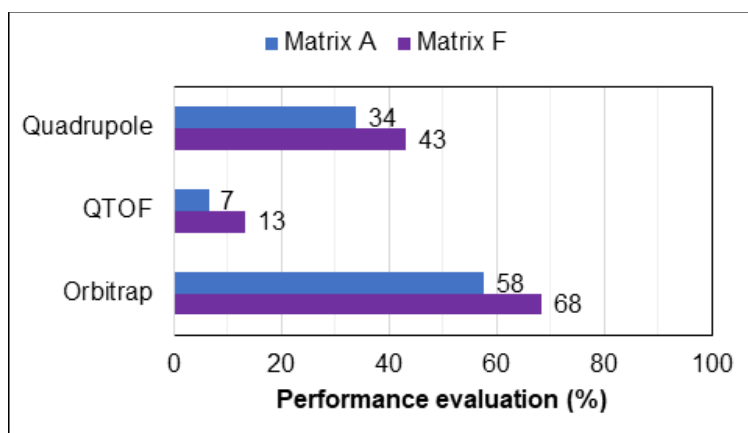


Figure 25: Scores for global performance evaluation in percent for each spectrometer for both matrices (based on the 35 difficult allergens)

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Another reason for the low scored profiles could be the method itself. Indeed, the sample preparation was based on the standard method²⁵ which was developed for GC-Quadrupole system. HRMS detector have a greater sensibility than Quadrupole, so the sample dilution and calibration levels could be not adapted to HRMS systems. An adapted sample preparation may have led to better results for both HRMS systems, but such an approach would have been beyond the scope of the present paper which was to evaluate HRMS analyzers relevance to tackle this analytical challenge in strictly the same conditions.

As illustrated in the qualitative part, specific ions could be used qualitatively to show the presence or absence in the matrix even if the accuracy profile scored is low, with both high-resolution detectors.

Additionally, the data size is another key aspect that operators and laboratory managers must consider. Data storage is energy consuming and has a strong environmental impact that analytical laboratories have to take care off. Indeed, HRMS detectors produce larger files than quadrupole. As an example, the data size for the four series of matrix A are 312 gigabits for GC-QTOF, 71 gigabits for GC-Orbitrap and 5 gigabits for GC-Quadrupole. So, the less data consuming HRMS system needs 14 times more data space than a GC-Quadrupole. Other way of data storage must be considered for HRMS. One solution can be to keep only the results in pdf or excel files and delete the acquired data. Another solution is to archive shorter time the HRMS' data and delete blanks just after being verified.

4. Conclusion

In the present work, the input of high-resolution mass detectors was studied in a qualitative way at first, and then on a quantitative basis. It appeared that very high-resolution mass spectrometry (Orbitrap) did not help more than HRMS (QTOF) for the qualitative way. About one coeluted case over two were resolved by HRMS analysis. In a second time, an overall performance evaluation for the 35 difficult allergens was proposed through a score to illustrate the input of the two HRMS detectors (Orbitrap and QTOF) for quantitative

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

analysis using a Quadrupole as a reference. It appeared that the GC-Orbitrap presented the highest score for quantifying difficult fragrance allergens followed by the GC-Quadrupole. So, the very HRMS had a gain induce by the dynamic range, compared to HRMS for quantitative aspect. These results should be taken as a first trend and must be confirmed on other matrices and ideally with other HRMS analyzers from various suppliers and technologies. Moreover, chromatographic separation still has a fundamental role and the use of stationary phases with complementary selectivity could be helpful to identify fragrance allergen in complex fragrance. It could be the subject of a further study.

In this work, the intermediate resolution was not studied, but it can be a new approach to illustrate the benefice of this kind of detector to a quadrupole. Indeed, this kind of detector is cheaper than high-resolution detector, and maybe can avoid the matrix effect for some of the difficult allergens. Another approach could be to associate GC-GC with HRMS or to compare GCxGC-LRMS with GC-HRMS and could be subject of a further study.

5. Acknowledgment

The authors would like to thank Karine Allione-Chevalier, Thomas Foubert and Elise Sarrazin for their guidance on the difficult fragrance allergens and the matrices to use for this work.

6. Conflict of interest statement

The authors declare that they have no conflict of interest.

3 Conclusion de l'étude

Dans ce travail, l'apport de la haute résolution spectrométrie a été démontré d'un point de vue qualitatif et d'un point de vue quantitatif.

Sur l'aspect qualitatif, aucune différence n'a été observée entre les deux spectromètres de masse haute résolution qui permettent de résoudre environ la moitié des cas de coélutions.

Pour l'aspect quantitatif, la technologie Orbitrap a montré des performances qui permettent de quantifier des allergènes qui étaient difficiles à quantifier dans une majorité

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

des parfums par GC-LRMS. La technologie QTOF n'a pas permis de quantifier ces allergènes dans des conditions proches de la norme EN 16274.⁹⁴ Ces conclusions ont été tirées à partir des résultats expérimentaux dont nous disposons pour l'étude. Il serait intéressant de regarder si un analyseur de masse haute résolution d'un autre fabricant ou de technologie différente conduirait aux mêmes conclusions.

Les tailles des données étant minimum 50 fois plus importantes lourdes que celle d'un simple quadripôle (Tableau 3). D'un point de vue environnemental, il ne faut pas oublier que le stockage des données est énergivore et donc des tailles de données plus importantes alourdissent également le bilan carbone des laboratoires. Il faut alors utiliser la haute résolution avec parcimonie. Les méthodes d'archivages sont également à revoir pour les données haute-résolution, puisqu'une utilisation en routine des détecteurs haute-résolution devrait représenter plus d'un téraoctet de données, en partant sur 2000 analyses à l'année.

D'un point de vue expérimentateur, le GC-quadripôle et le GC-Orbitrap sont des appareils faciles d'utilisation, le GC-QTOF est, à mon avis, plus difficile à appréhender.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur l'évaluation de deux analyseurs en masse haute-résolution et d'un analyseur en masse basse résolution pour l'analyse des allergènes de fragrance (1 data correspond à un chromatogramme de 48 minutes)

INSTRUMENT	GC- QUADRUPOLE	GC-ORBITRAP	GC-QTOF
QUALITATIVE ASPECT			
QUANTITATIVE ASPECT			
SIZE OF DATA	 1 DATA : ~60MB	 1 DATA : ~600MB	 1 DATA : ~3000MB
EASY TO USE			

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

En plus de ce travail réalisé utilisant des spectromètres de masse haute-résolution, des analyses ont été réalisées en chromatographie bidimensionnelle pour les allergènes de la liste étendue dans nos matrices. La Figure 26 est un exemple de séparation obtenue par cette analyse sur la matrice F.

La GCxGC a pour intérêt d'apporter une plus haute sensibilité aux composés par rapport à la GC, de pouvoir séparer des composés selon deux propriétés physico-chimique différentes ce qui pourrait séparer des analytes d'intérêts avec d'autres ingrédients de la matrice. La dimension chromatographique qu'apporte la GCxGC pourrait permettre de quantifier des allergènes difficiles qui ne peuvent l'être par GC-HRMS. En effet, cette dimension chromatographique fait légèrement défaut dans le travail que nous avons publié.

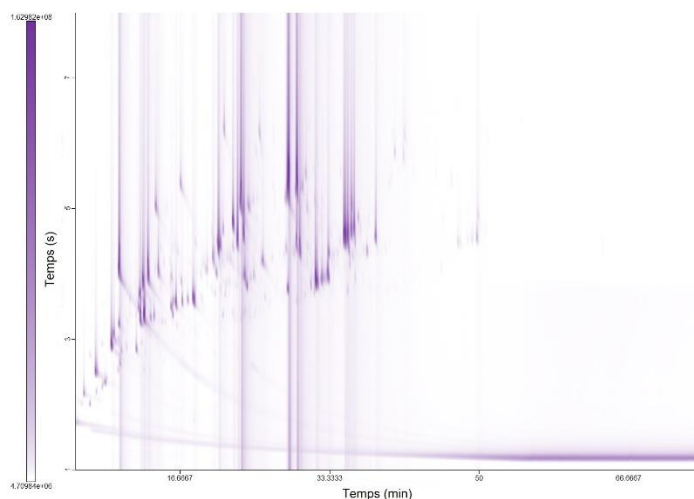


Figure 26 : Chromatogramme (TIC) de la séparation en GCxGC de la matrice F pour l'analyse des allergènes

Les six matrices présentées précédemment ont été analysées avec cette séparation. Cela permet d'évaluer le nombre d'allergènes dont la présence ou absence peut être confirmée avec une simple analyse du parfum. Cette séparation permet

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

d'identifier sans coélution plus de 70% des 35 allergènes difficiles (Figure 27), c'est-à-dire d'éviter des faux positifs d'identification.

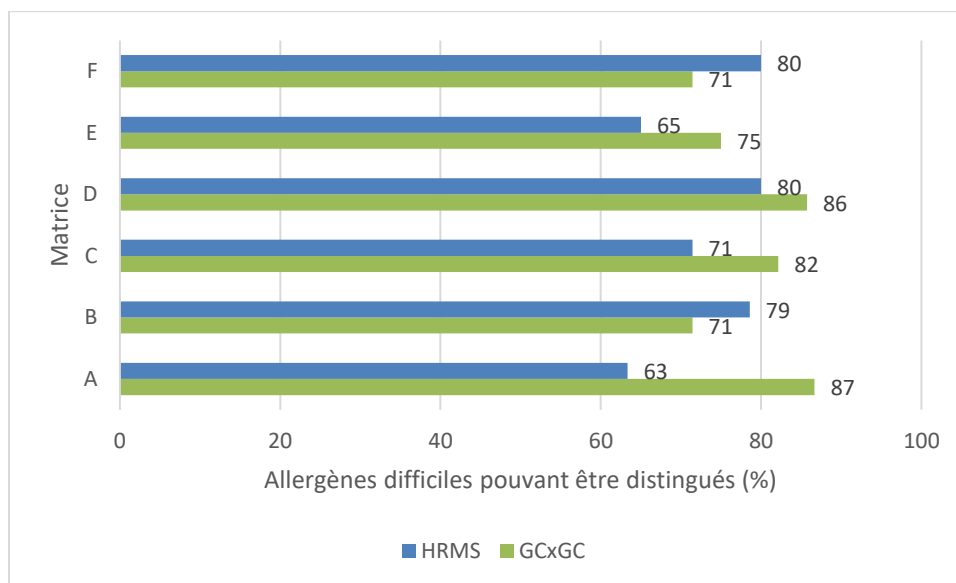


Figure 27 : Pourcentage des allergènes pouvant être distingués selon la technique utilisée

Ces analyses ne correspondent qu'à l'aspect qualitatif réalisé lors de notre étude publiée sur les analyseurs en masse haute-résolution. Si on compare les résultats obtenus (Figure 27) avec la GCxGC à ceux obtenus avec la GC-HRMS d'un point de vue qualitatif, aucune des deux techniques ne permet systématiquement de résoudre plus de cas que l'autre, à l'exception de la matrice A. Une des explications possibles est que la GCxGC permet de résoudre des coélutions chromatographiques avec d'autres ingrédients qui produisent des fragments isobares de nos allergènes difficiles même en haute résolution. Pour que la comparaison entre les deux types d'analyse, GCxGC-TOF et GC-HRMS, soit complète il faudrait que l'aspect quantitatif soit pris en compte. Pour cela, les profils d'exactitudes doivent être également réalisés sur le GCxGC-TOF. Cependant, faute de temps et à cause du choix des priorités de la thèse, ces profils d'exactitudes n'ont pas pu être réalisés. En effet, les deux mois consacrés à la GCxGC

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

au cours de cette thèse ont permis de prendre en main l'appareil, de développer la méthode de séparation ainsi que de mettre en place l'automatisation de la méthode de retraitement par ChromaTOF®. Ce laps de temps s'est hélas révélé trop court pour réaliser les injections des séries d'analyse ainsi que le retraitement de ces données (1 jour par chromatogramme 2D) pour obtenir les profils d'exactitudes. Pour que le lecteur ait un point de comparaison, la réalisation de ces profils sur les trois autres appareils (GC-QTOF, GC-Orbitrap et GC-Quadripôle) a pris six mois (entre fin Octobre 2019 et fin Mars 2020) entre les premiers résultats, les essais préliminaires pour les profils, les injections des séries d'analyses ainsi que le retraitement des données.

Les résultats obtenus sur la partie qualitative laissent penser que les deux types d'analyse, GCxGC-TOF et GC-HRMS, sont complémentaires. Ainsi il est probable que la multi dimensionnalité apporte une résolution chromatographique suffisante pour qu'un opérateur puisse quantifier des allergènes difficiles qu'il ne peut quantifier avec un analyseur haute résolution.

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Chapitre IV : Etude comparative de spectromètres de masse à haute résolution et d'un spectromètre de masse basse résolution pour le dosage des allergènes dans des matrices de parfumerie.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de
matières premières naturelles par spectrométrie
de masse haute résolution

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

1 Contexte de l'étude amélioration des connaissances

Cette partie sert d'introduction aux chapitre V (p.93) et chapitre VI (p.132) de ce manuscrit qui portent sur l'amélioration des connaissances des matières premières naturelles utilisées en cosmétique. Le terme matière première naturelle signifie que cette matière « d'origine végétale, animale ou microbiologique est soit prise en l'état, soit transformée par des procédés physiques, enzymatiques ou microbiologiques, soit transformée par des procédés traditionnels de préparation (par exemple, extraction, distillation, chauffage, torréfaction, fermentation) » (définition provenant de l'ISO 9235)¹⁵⁶ Pour améliorer cette connaissance de manière exhaustive deux axes complémentaires ont été choisis, en premier la chromatographie et en deuxième la détection.

Plusieurs types de chromatographie peuvent être envisagées. Tout d'abord la technique la plus largement utilisée pour l'analyse des ingrédients naturels utilisés en parfumerie est la GC qui permet d'étudier la fraction volatile des composés naturels (Chapitre V). Pour finir d'examiner la fraction volatile, la chromatographie en phase gazeuse haute température (HTGC) peut être utilisée (Chapitre V-3.5). La fraction non-volatile est quant à elle analysée par la chromatographie en phase liquide (LC) (Chapitre VI, p.132). Pour la GC et la LC, différentes phases stationnaires peuvent être utilisées. L'orthogonalité des colonnes permet d'apporter des informations complémentaires. En LC, des séparations en mode HILIC, en phase inverse ou encore en phase normale peuvent être envisagées pour également obtenir des informations complémentaires. Pour les différentes séparations, une résolution suffisamment importante est recherchée afin d'obtenir un signal de détection sans interférence avec d'autres composés. Cela permet d'identifier et/ou quantifier les composés en limitant les surestimations, sous estimations ou autre biais faux positifs. La chromatographie apporte également des informations quant à la rétention des composés, par exemple les indices de rétention linéaires (LRI) en GC. Ces informations sont propres à chaque composé, selon la colonne et la séparation utilisées, et peuvent alors aider à l'identification des composés.

Pour la détection, plusieurs types de détecteurs sont envisageables. Les détecteurs universels sont une première catégorie de détecteurs utilisés. Le FID, le DEDL et le CAD

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

font partie de ces détecteurs universels. Ces derniers permettent de déterminer la quantité des composés présents dans la fraction étudiée. Pour la fraction volatile, le détecteur FID, détecteur propre à la GC, est le plus fréquemment utilisé et pour la fraction non-volatile, les détecteurs DEDL et CAD, détecteurs propres à la LC, peuvent être utilisés. Les analyseurs de masse basse-résolution sont couramment utilisés comme détecteurs en chromatographie et représentent la deuxième catégorie de détecteurs utilisés. Ils apportent des informations spectrales sur les composés et peuvent permettre de les identifier par comparaison avec des bibliothèques spectrales de type NIST. La dernière catégorie de détecteurs utilisé en chromatographie est constituée des analyseurs de masse haute-résolution. Ces derniers permettent d'obtenir des informations spectrales plus précises sur les composés, telle que la masse exacte des fragments. Ces masses exactes permettent d'accéder aux formules brutes des fragments, celles-ci aidant à identifier des composés qui ne sont pas présents dans les bibliothèques spectrales.

Les informations complémentaires sur les composés inconnus apportées par la chromatographie et la détection, c'est-à-dire spectre de masse haute et/ou basse résolution, informations sur la rétention, sont essentielles pour caractériser et pouvoir identifier ces composés. Les composés inconnus de la fraction volatile seront appelés par la suite inconnus volatils (Chapitre V, p.93), et ceux de la fraction non-volatile (Chapitre VI, p.132), inconnus non volatils.

Par la suite deux termes seront utilisés fréquemment et sont importants à définir, les termes connus et inconnus. Le terme connu définit un pic chromatographique dont l'identité du composé a été validée à l'aide de critères chromatographiques et spectraux. Le terme inconnu définit un pic chromatographique dont l'identité du composé est à déterminer.

Pour introduire cette partie, la fraction volatile des composés naturels est la partie la plus étudiée en parfumerie, car elle contient les molécules odorantes. Les composés majoritaires sont identifiés, ainsi qu'une grande partie des autres composés volatils. Cette fraction volatile est connue à plus de 90% dans le cas des absolues de rose. Il est

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

cependant nécessaire de déterminer les inconnus restants qui sont principalement des composés volatils avec des températures d'ébullition importantes.

2 Méthodologie d'identification

Les inconnus volatils ont majoritairement un spectre de masse associé, puisqu'ils sont détectés par GC-MS, mais leur identité n'est pas connue. La confirmation la plus infaillible reste l'injection d'un étalon dans des conditions analytiques similaires. Pour ces inconnus volatils, détectés par GC (haute température ou non), la stratégie d'identification se base sur la combinaison de l'ionisation électronique et chimique, cette dernière permet d'accéder au pic pseudo moléculaire, chaque ionisation étant couplée à la haute résolution. Ainsi, pour pouvoir identifier un pic chromatographique, plusieurs étapes sont requises avant d'injecter un composé candidat :

1. Déterminer la formule brute, en utilisant la précision et l'exactitude de la haute résolution pour la masse exacte du pic moléculaire.
2. Identifier la famille chimique, en déterminant la formule brute des fragments par l'analyse des spectres de masse haute résolution.
3. Proposer une structure candidate, en interprétant les spectres de masse basse et haute résolution.
4. Injecter l'étalon de la structure candidate sur deux colonnes de phase différente pour valider ou non la structure candidate. Si cette structure candidate n'est pas validée, il faut revenir à l'étape 3.
5. Identification de l'inconnu.

3 Analyse par chromatographie en phase gazeuse

3.1 Analyse GC-FID : détermination de la fraction massique

L'absolue de rose comporte une fraction volatile et une fraction non-volatile. Les proportions des fractions volatiles et non-volatile sont déterminées par analyse GC-FID (Figure 28). Lors de l'analyse GC-FID, 50 mg d'un étalon interne à 10% (m/m) dans l'éthanol est ajouté à 950 mg d'absolue à 10% (m/m) dans l'éthanol pour déterminer la

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

proportion de la fraction volatile. La masse détectée par le GC-FID est évaluée en effectuant un rapport entre l'aire obtenue pour l'étalon interne et l'aire totale du chromatogramme. La proportion de la fraction volatile est ensuite déterminée par un rapport entre cette masse détectée et la masse injectée (Équation 4). La proportion de la fraction non-volatile est alors déduite par le rapport entre la différence masse injectée-masse détectée et la masse injectée.

$$Fm_{volatile} = 100 \times \frac{m_{EI} \times C_{mEI}}{m_{ech} \times C_{m_{ech}}} \times \frac{(A_{ech+EI} - A_{EI})}{A_{EI}}$$

Équation 4 : Détermination de la fraction massique volatile. Avec F_m la fraction massique, m la masse insérée dans la solution, C_m la concentration massique de la solution, A_{ech+EI} aire du chromatogramme, A_{EI} aire du pic de l'étalon interne

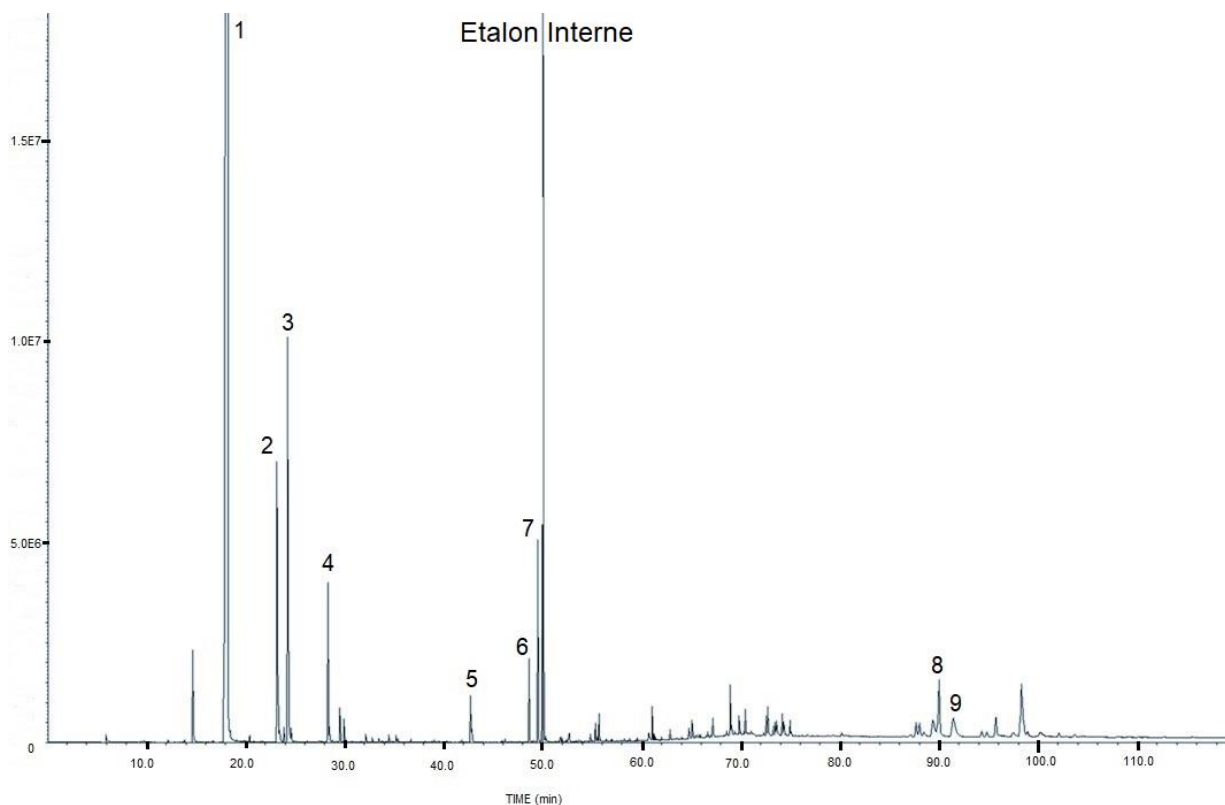


Figure 28: Chromatogramme GC-FID d'une absolue de *Rosa centifolia*. Les numéros sur les pics correspondent à (1) l'alcool phényléthylrique, (2) citronellol, (3) géraniol, (4) eugénol, (5) (*E,E*)-farnésol, (6) (*9Z*)-nonadécène, (7) nonadécane, (8) lupénone, (9) lupéol

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

Cette approche permet de situer la proportion la fraction volatile des absolues de *Rosa centifolia* et *Rosa damascena* autour de 70%. La fraction non-volatile est alors estimée par déduction à 30%.

3.2 Analyse par GC-MS

Comme expliqué en 6.1, 90% de la fraction volatile est connue. Cette partie est identifiée par une analyse GC couplée à un analyseur de masse basse résolution. En parfumerie, cette analyse est usuellement réalisée à l'aide d'un GC-Quadripôle. L'analyse dans notre laboratoire permet d'identifier 73 pics du chromatogramme sur les 186 pics détectés par GC-FID pour la *Rosa centifolia* (Figure 29A). Ces 73 pics représentent 92% en masse de la fraction volatile identifiée pour l'absolue de *Rosa centifolia*. Pour l'absolue de *Rosa damascena*, 99 pics sont identifiés sur 198 (Figure 29B), pour une quantité massique détectée de 90% de la fraction volatile. Sur cette fraction volatile, la majorité des composés non identifiés sont des composés ayant leurs temps de rétention élevés et ont donc un point d'ébullition élevé.

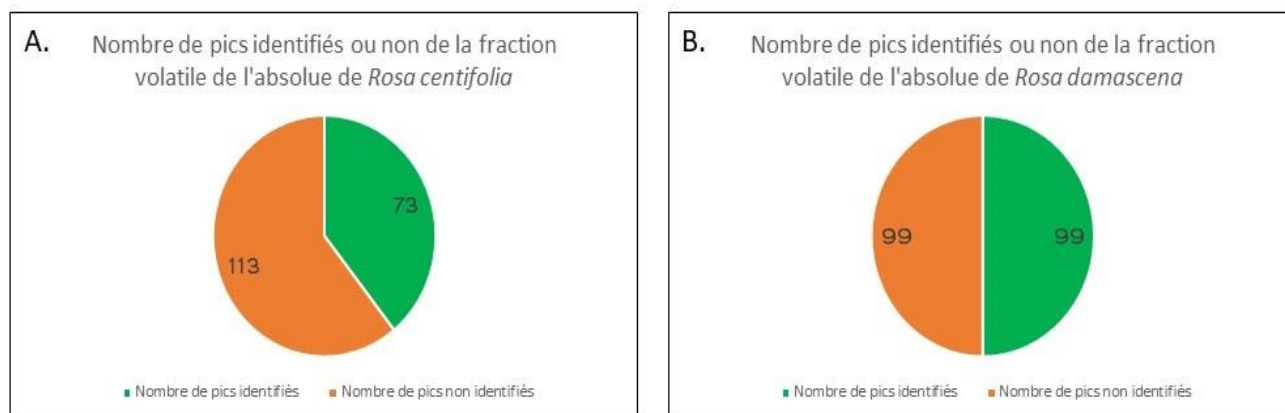


Figure 29 : Répartitions des composés : identifiés et non-identifiés dans les absolues de A. *Rosa centifolia* et B. *Rosa damascena*

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

3.3 Analyse par GC-HRMS

Avant l'analyse par GC-HRMS, l'analyse GC-FID permet de déterminer le pourcentage massique que représente les différents composés détectés, connus ou inconnus, puis l'analyse GC-MS permet d'identifier les composés à l'aide des différentes bibliothèques spectrales. Lors de l'analyse GC-HRMS, les composés restant inconnus sont repérés sur les chromatogrammes à l'aide de leurs indices de rétention, apolaire et polaire en fonction de l'analyse.

Pour commencer le travail d'identification des inconnus, je me suis tout d'abord basé sur des inconnus qui étaient recensés dans la bibliothèque interne du laboratoire et en particulier sur le composé A de la Figure 30. Ce composé va servir d'exemple quant au raisonnement qui va être employé par la suite pour identifier les composés. Ce composé représente environ 0,2 % en masse de la fraction volatile pour l'absolue de *Rosa centifolia* et 0,4 % pour l'absolue de *Rosa damascena*. L'analyse de ces absolues par GC-Orbitrap permet d'obtenir le spectre de masse en haute résolution (Figure 31). Les masses exactes des fragments de ce spectre permettent ainsi de faire des hypothèses sur l'identité de ce composé. En effet, le fragment 104.06193 semble provenir de l'alcool phényléthylque, composé majoritaire de l'absolue de rose. Le fragment 255.23169, beaucoup moins abondant, laisse présumer de la présence de l'acide palmitique également pour ce composé. Ces deux informations plus l'aspect du spectre de masse laisse supposer que ce composé est un ester, dont la partie alcool est l'alcool phényléthylque et la partie acide est l'acide palmitique. Ainsi, l'hypothèse que ce composé soit du palmitate de phényléthyle est envisagée. De plus les indices de rétention du composé inconnu, 2649 en apolaire et 3251 en polaire, concordent avec ceux du palmitate de phényléthyle en bibliographie, qui est estimé à 2651 en phase apolaire. Ce composé a déjà été recensé dans l'absolue de rose par Watanabe et al¹³⁴. Cet ester a été synthétisé par réaction de Fisher en mélangeant l'alcool phényléthylque et l'acide palmitique dans un même flacon. Le mélange de la réaction a été injecté dans les mêmes conditions de séparation que les absolues de rose sur phase apolaire et polaire. Ces injections ont permis de comparer dans un premier temps les indices de rétentions en

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

phase polaire et apolaire du palmitate de phényléthyle avec ceux du composé inconnu, et dans un deuxième temps les spectres de masse. Cela a permis de confirmer que ce composé inconnu est bien le palmitate de phényléthyle.

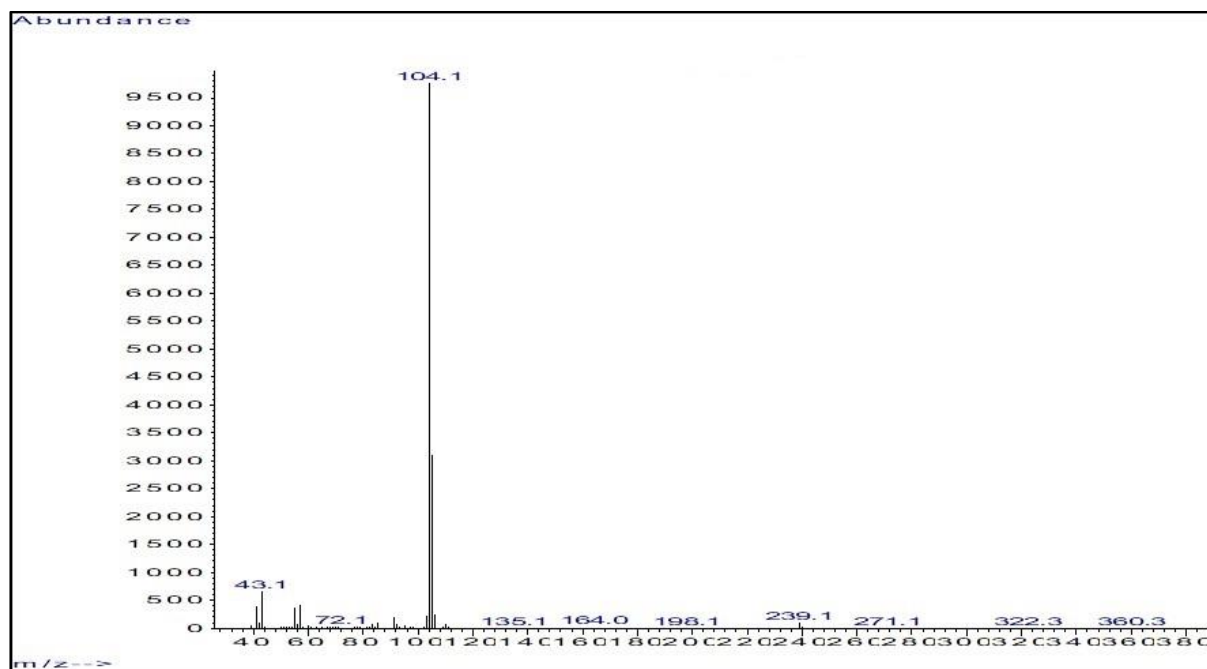


Figure 30 : Spectre de masse basse résolution du composé A recensé dans la bibliothèque interne

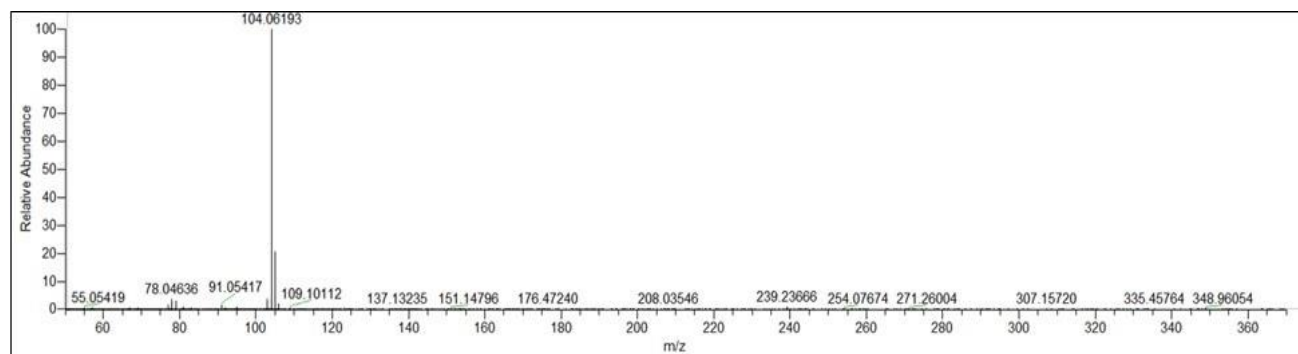


Figure 31 : Spectre de masse haute résolution du composé A

En ayant confirmé la présence de ce composé dans les absolues de rose, ainsi que la présence d'autres esters de phényléthyle avec des acides gras à courte chaîne carbonée, tel que le formiate et l'acétate de phényléthyle, l'idée a été de chercher les séries analogues des esters dérivant des acides gras et des alcools présents à forte

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

concentration, c'est-à-dire l'alcool phényléthylque, le citronellol, le géraniol, le nérol et le (2*E*, 6*E*)-farnésol. Ainsi 35 esters dérivant de ces alcools semblent être présents dans l'absolue de rose. Pour 32 de ces 35 esters, une structure candidate a été proposée et synthétisée. Neuf de ces esters étaient décrits par Watanabe et al¹³⁴, les caprylate, décanoate, laurate, myristate, palmitate et stearate de phénéthyle, les décanoate, myristate et stéarate de geranyle et les laurate, myristate, palmitate et stéarate de citronellyle. Les 19 autres n'ont jamais été décrits dans la littérature comme appartenant aux absolues de *Rosa centifolia* et *Rosa damascena* et ont fait l'objet d'une publication acceptée et en cours de révision.

3.4 Identification d'inconnus volatils en haute résolution

La publication sur ces 19 esters jamais décrits dans la littérature est la suivante :

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

Received: 22 October 2021 | Revised: 3 February 2022 | Accepted: 5 February 2022
DOI: 10.1002/ffj.3692

RESEARCH ARTICLE

WILEY

Identification of novel compounds in rose absolute with gas chromatography/high-resolution mass spectrometry

Pierre-Alain Remy^{1,2}  | Elise Sarrazin¹ | Christophe Pérès¹ | José Dugay² | Nathalie David¹ | Jérôme Vial²

¹Chanel, Laboratoire Recherche et Analyses, France

²LSABM, UMR CBI 8231, ESPCI Paris-PSL Research University-CNRS, Paris, France

Correspondence

Pierre-Alain Remy, Chanel, Laboratoire Recherche et Analyses, 135 Avenue Charles de Gaulle, 92200 Neuilly-sur-Seine, France.
Email: pierre-alain.remy@chanel.com

Funding information

Association Nationale de la Recherche et de la Technologie.

Abstract

Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRMS) was used to identify new compounds in *Rosa damascena* and *Rosa centifolia* absolutes. These compounds were esters derived from the main alcohols of rose absolute (phenylethyl alcohol, geraniol, citronellol, nerol, and (E,E)-farnesol). Based on low-resolution mass spectrometry (LRMS) and HRMS data of rose absolutes, hypotheses were first formulated. In a second stage, the standards of these candidate structures were synthesized and analyzed by LRMS using apolar and polar columns. LRMS spectra of these standards, and apolar and polar retention indices (RI) were compared with those of candidate structures. Only four out of nineteen molecules were validated by these three criteria mostly due to an important difference of polar RIs between the standards and the compounds detected in rose absolutes. In a third stage, absolutes were spiked with synthesized standards and were analyzed by HRMS on both apolar and polar columns to confirm the presence of these candidate structures. Finally, 19 new compounds were identified in *Rosa damascena* and *Rosa centifolia* absolutes.

KEYWORDS

absolute, esters, high-resolution mass spectrometry, *Rosa centifolia*, *Rosa damascena*

1. Introduction

Roses have beautiful shapes and colors, which make them attractive for horticultural purposes, and more than 18,000 varieties have been created by crossings.¹²⁵ Rose is also one of the major sources of natural ingredients for the fragrance industry. Indeed, the *Queen of the flowers* brings exceptional facets to perfume compositions. Among the 200 rose species, *Rosa centifolia* and *Rosa damascena* are the two main species used by the fragrance industry.¹²⁵ *Rosa centifolia* is mainly farmed in France and Morocco^{116,157}, while *Rosa damascena* is mainly farmed in Bulgaria, Turkey, China, India and Egypt^{116,157}. *Rosa damascena* is used to produce essential oil (yield: 0.03%), concrete (yield: 0.17-0.40%)

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

and absolute (yield: 50-65% from concrete extraction), whereas *Rosa centifolia* is only used for concrete and absolute, and is not economically viable for essential oil.¹²⁶ Due to its rarity *Rosa centifolia* is one of the most precious species used in perfumery for absolute. Obtention of rose concrete from fresh rose flowers is a well-known process. Rose concrete is produced by solvent extraction, generally using petroleum ether and/or “generic” hexane.^{115–119} In contrast with recent allegations¹²⁰, various mixtures of C6 hydrocarbons with low *n*-hexane content are preferred, rather than pure *n*-hexane, a CMR and neurotoxic substance. Benzene is no longer used for solvent extraction due to its high toxicity.¹²¹ Moreover, to date extraction of fresh rose flowers with liquefied gases or supercritical CO₂ have not reached any significant importance. Rose concrete is a waxy, semi-solid material, that is hardly soluble in ethanol. So, concrete is poorly used in its native form for fragrances and is further transformed into absolute using ethanol. Concrete is dissolved in hot ethanol (between 35 and 40 °C) and then filtered at glacial temperature (-20 °C). Ethanol is finally evaporated under vacuum to get the absolute.^{116,117,123,124} Rose absolute is a dark red liquid with a typical rose odor. Rose absolute is considered to represent the more genuine character of rose fragrance. Indeed, phenylethyl alcohol, which is the key odorant of rose fresh flower, is also the major fragrant constituent of rose absolute.¹⁵⁸

Based on European regulation (CE) N°12233/2009¹⁵⁹ for Cosmetic Products, the manufacturers must ensure their cosmetic products are safe for the consumer. So, fragrance industry must control the detailed composition of its raw materials to the best of scientific knowledge. In addition, from a toxicological point of view, the lack of knowledge of an ingredient significantly reduces its use to avoid any risk for the consumer. There are several published works on the composition of rose absolutes from *Rosa damascena* (CAS: 8007-01-0) and *Rosa centifolia* (CAS: 84604-12-6).^{70,116,118,124,127–132,134,135,138–140,160,161} They referred the main compounds to be phenylethyl alcohol, citronellol, geraniol, methyl eugenol, limonene, neryl acetate, geranyl acetate, nerol, α -terpineol, benzyl alcohol, nonadecane, (9*Z*)-nonadecene and (*E,E*)-farnesol. In addition, more than 200 minor compounds are cited in the literature. Stoianova-Ivanova et al¹³¹ contributed to the identification of long chain alkenes that have only been reported after by Garnerio.¹³²

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

Wollrab identified some long chained alcohols ($C \geq 20$) in the concrete.¹³³ Watanabe et al identified trace compounds, mainly esters originating from the main alcohols and saturated fatty acids.¹³⁴ More recently, Nedeltcheva et al¹²⁹ identified various fatty acids (capric acid, palmitic acid, linoleic acid), triterpenes (squalene, α -amyrin, β -amyrin, desmosterol, taraxasterol, lanosterol, lupenone), sesquiterpenes (β -eudesmol, δ -guaiene) and some esters (ethyl stearate, geranyl formate, methyl palmitate). Ohashi et al identified rotundone in a commercial absolute of *Rosa damascena*, but for *Rosa centifolia* they identified it only in the head-space analysis from living flower.¹³⁵ However, the composition of the non-volatile fraction of rose absolute is still poorly known, compared to the volatile part.

Most of these works used a classical instrumentation, *i.e.* GC-MS with a unit mass resolution analyzer, to identify rose absolute composition. With this setup, while a trained analyst can identify most of the volatile compounds, a part of the GC-MS chromatogram remains unidentified.

Various long chain fatty acids have been identified in rose absolutes, inviting us to look for new esters. Gas chromatography coupled to a high-resolution mass spectrometer (HRMS) was considered to go deeper in the knowledge of rose absolute composition. In the first step of our strategy, LRMS data and HRMS data (obtained with a GC-Orbitrap) were used to establish hypothetical structures for unknown compounds detected in rose absolutes (from *Rosa damascena* and *Rosa centifolia*). In the second step, standards were synthesized in our laboratory and analyzed to confirm these hypotheses. As an important shift of retention indices was observed for analyses performed with polar column, absolutes were finally spiked with synthesized standards and analyzed by GC-HRMS to confirm identification.

2. Experimental

2.1. Materials

Rosa centifolia flowers were farmed in Chanel fields, in south of France. Concrete was produced in our in-house extraction unit, from freshly harvested flowers. Concrete was transformed into absolute in Chanel facilities.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

Rosa damascena absolutes were obtained from commercial rose concretes produced in Bulgaria and Turkey.

Absolutes were diluted at 10% (w/w) in ethanol, before analysis. To determine relative percentages, 10 mg of methyl octanoate (at 10% in ethanol (w/w)), internal standard (ISTD), was added to 990 mg of absolutes at 10%. The relative-response factor method was used to determine these percentages.¹⁶²

Spiked samples were prepared with 100 μ L of 10% absolute mixing with a volume of synthesized standard between 0.5 and 10 μ L, to increase the signal in spiked samples compared to non-spiked samples by a minimum of twice and maximum of 10 times.

2.2. Chemicals

Ethanol (96.2%) was supplied by Dislaub (Buchères, France). Nerol (97.0%), heptanoic acid (>99.0%), nonanoic acid (>97.0%), tridecanoic acid (>98.0%), pentadecanoic acid (>99.0%), palmitic acid (>99.0%), heptadecanoic acid (>98.0%), linolenic acid (>99.0%), linoleic acid (>99.0%), nonadecanoic acid (>98.0%), arachidic acid (>99.0%), heneicosanoic acid (>99.9%), behenic acid (99.0%), octanoate methyl (99.0%) and alkanes were supplied by Merck (Saint-Quentin Fallavier, France). Farnesol (>95.0%, mixture of isomers with (*E,E*) as major isomer) was supplied by Givaudan (Vernier, Switzerland), geraniol (98.0%) by IFF (New-York, USA), citronellol (>99.0%) by Takasago (Ota, Japan) and phenylethyl alcohol by Symrise (Holzminden, Germany).

2.3. Chromatographic instrumentation and analytical conditions

2.3.1. GC-Quadrupole (GC-LRMS)

The GC-LRMS system was composed of an Agilent GC 7890A gas chromatograph equipped with a GC Automatic liquid sampler (Agilent Technologies, Les Ulis, France). The GC instrument was equipped with a split/splitless injector with ultra-inert liner (Agilent Technologies, Les Ulis, France). The column flow was split with a Capillary Flow Technology (CFT) between an Agilent inert MSD 5975C with a triple axis detector (Palo Alto, USA) and a Flame Ionization Detector (FID). Tune was performed before each acquisition batch with PFTBA (perfluorotributylamine). Acquisition was performed in scan mode (31-480 amu).

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

For analysis with apolar column, the inlet temperature was set at 270 °C with a split ratio of 1:50, 1 µL of sample was injected. The column was a Rxi-1MS (Restek France, Lisses, France), 60 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm film thickness. Helium (>99.9999%, MESSER, Suresnes, France) was used as carrier gas. GC oven temperature was programmed at 3 °C/min from 70 °C to 250 °C then at 5 °C/min to 290 °C (held 52 min).

For analysis with polar column, the inlet temperature was set to 250 °C with a split ratio of 1:50, 1 µL of sample was injected. A VF-WAXMS column was used (Agilent Technologies, Les Ulis, France); 60 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm film thickness, with a flow of 1.0 mL/min. GC oven temperature was programmed at 3 °C/min from 70 °C to 250 °C (held 140 min).

For the FID, temperature was set at 280 °C, the flows were set at 45 mL/min for dihydrogen, 450 mL/min for air and 40 mL/min for dinitrogen makeup.

For the qMS, the transfer line was heated at 300 °C, the ion source at 250 °C and the quadrupole at 150 °C. The ionization energy was 70 eV.

2.3.2. GC-Orbitrap,

The GC-Orbitrap system was composed of a Trace1310 gas chromatograph equipped with a Triplus autosampler. It was coupled to an Exactive Orbitrap mass spectrometer, (ThermoFisher, Les Ulis, France). Full scan acquisition mode was applied with an acquisition rate of 7 Hz, a resolving power of 60,000 at m/z 200 which corresponded to five significant digits for mass information. Automatic gain control (AGC) target was set at 10^6 and the injection time (IT) in auto mode. Tune and mass calibration were performed before each acquisition batch with perfluorotributylamine (PFTBA). Acquisition was performed in scan mode (50-750 amu). Helium (>99.9999%, MESSER, Suresnes, France) was used as carrier gas. The GC was equipped with a split/splitless injector with an ultra-inert liner (Agilent Technologies, Les Ulis, France).

For the analysis with apolar column, the inlet temperature was set to 270 °C with a split ratio of 1:50, 1 µL of sample was injected. The column was a Rxi-1MS (Restek France,

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

Lisses, France), 60 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 μ m film thickness, with a constant gas flow of 1.0 mL/min. GC oven temperature was programmed at 3 °C/min from 70 °C to 250 °C then at 5 °C/min to 290 °C (held 52 min).

For the analysis with polar column, the inlet temperature was set to 250°C with a split ratio of 1:50, 1 μ L of sample was injected. The column was a VF-WAXMS (Agilent Technologies, Les Ulis, France); 60 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 μ m film thickness, with a constant gas flow of 1.0 mL/min. GC oven temperature was programmed at 3 °C/min from 70 °C (held 0 min) to 250 °C (held 140 min).

For the electronic ionization (EI), the transfer line was heated at 300 °C and the ion source at 250 °C. Ionization energy was set at 70 eV.

For the positive chemical ionization (CI), transfer line was heated at 250 °C. The source was heated at 230°C. Methane (5.5, Messer, Suresnes, France) was used as reagent gas with a flow of 1.5 mL/min in the source. The ionization energy was set at 70 eV.

2.3.3. Acquisition and data processing

For GC-LRMS, acquisition was performed with Mass Hunter (v10.0, 2020, Agilent Technologies) and data processing was performed with MSD ChemStation (v F.01.03.2357, 2015, Agilent Technologies). Extraction window was set from -0.3 to +0.7 amu. Peak assignments were based on computer matching of mass spectra and retention indices against, NIST17 (2017, National Institute of Standards and Technology, USA) and an in-house library (more than 6000 compounds).

For GC-Orbitrap, acquisition and data processing were performed with TraceFinder (v5.1, 2020, ThermoFisher, Les Ulis France), extraction window was set at $\pm$ 5 ppm. Peak assignments were made manually matching with the NIST17 (2017, National Institute of Standards and Technology, USA) library. The interval in ppm given in this publication is the ratio between the difference of the mass fragment and the theoretical mass of the supposed molecule and the same theoretical mass.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

The retention indices (RI) are linear retention indices. A mixture of normal alkanes from C5 to C40 was prepared and was injected, with the same oven program, before the analysis sequence. The indices were calculated according to the Kovats formula.¹⁴²

2.4. Syntheses of candidate esters

Table 3 shows the reactive compounds used to synthesize esters according to the Fischer reaction. For each ester, 300 μ L of the alcohol was mixed in a vial with 50 mg of fatty acid. Formic acid was added (5 μ L) to catalyze reaction. The mixture was heated at 50 °C for 15 hours. Synthesized esters were readily injected on GC-LRMS using both columns (apolar and polar) without purification. The reaction yield was not determined as syntheses only aimed at providing enough material for a GC-MS characterization.

2.5. Criteria to confirm candidate structures

As recommended in the technical editorial from 2018, three levels of confirmation were applied for identification.¹⁶³

Table 3 : Alcohol and fatty acid mixed to synthesize ester standards. N.F.: not found on CAS registry index, pubchem.ncbi.nlm.nih.gov or onlinelibrary.wiley.com.

Alcohol	CAS Number	Fatty Acid	CAS Number	Standard Synthesized	CAS Number
Phenylethyl alcohol	60-12-8	Heptanoic acid	111-14-6	Phenylethyl heptanoate	5454-11-5
Phenylethyl alcohol	60-12-8	Nonanoic acid	112-05-0	Phenylethyl nonanoate	57943-67-6
Phenylethyl alcohol	60-12-8	Tridecanoic acid	638-53-9	Phenylethyl tridecanoate	N.F.
Phenylethyl alcohol	60-12-8	Pentadecanoic acid	1002-84-2	Phenylethyl pentadecanoate	N.F.
Phenylethyl alcohol	60-12-8	Heptadecanoic acid	506-12-7	Phenylethyl heptadecanoate	122569-17-9
Phenylethyl alcohol	60-12-8	Linoleic acid	60-33-3	Phenylethyl linoleate	N.F.
Phenylethyl alcohol	60-12-8	Linolenic acid	463-40-1	Phenylethyl linolenate	N.F.
Phenylethyl alcohol	60-12-8	Nonadecanoic acid	646-30-0	Phenylethyl nonadecanoate	N.F.
Phenylethyl alcohol	60-12-8	Arachidic acid	506-30-9	Phenylethyl arachidate	N.F.
Phenylethyl alcohol	60-12-8	Heneicosanoic acid	2363-71-5	Phenylethyl heneicosanoate	N.F.
Phenylethyl alcohol	60-12-8	Behenic acid	112-85-6	Phenylethyl behenate	N.F.
Nerol	106-25-2	Palmitic acid	57-10-3	Neryl palmitate	N.F.
Nerol	106-25-2	Linolenic acid	463-40-1	Neryl linolenate	N.F.
Citronellol	106-22-9	Linoleic acid	60-33-3	Citronellyl linoleate	N.F.
Citronellol	106-22-9	Behenic acid	112-85-6	Citronellyl behenate	N.F.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

Geraniol	106-24-1	Heptadecanoic acid	506-12-7	Geranyl heptadecanoate	N.F.
Geraniol	106-24-1	Linoleic acid	60-33-3	Geranyl linoleate	N.F.
Geraniol	106-24-1	Linolenic acid	463-40-1	Geranyl linolenate	N.F.
Farnesol (2E,6E)	106-28-5	Palmitic acid	57-10-3	Farnesyl (2E,6E) palmitate	N.F.

3. Results and Discussion

3.1. Initial work on rose absolutes with LRMS and HRMS

Figure 32 shows the chromatogram obtained by GC-LRMS for an absolute of *Rosa centifolia* using an apolar column. Almost 200 peaks were detected, and ninety percent of the chromatogram total area were identified^{116,118,124,127–129,131,132,134,135,137–141}. On Figure 32, the main compounds of rose absolutes were identified with the peaks from A to H.

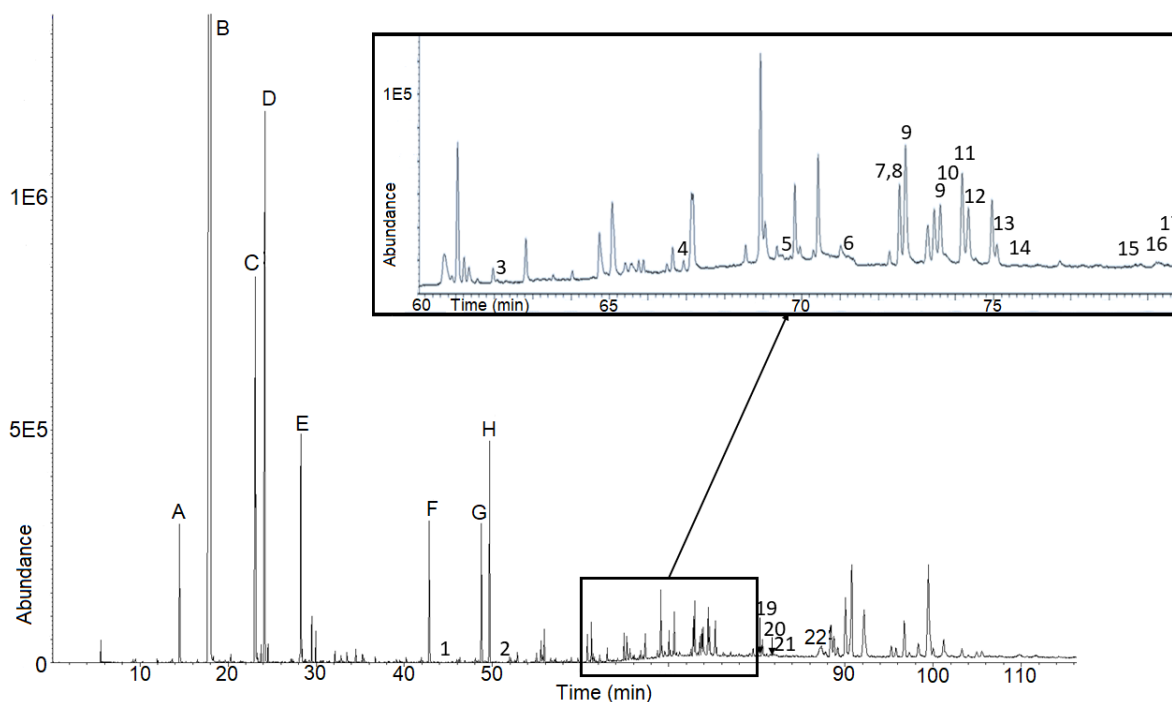


Figure 32: Chromatogram of a *Rosa centifolia* absolute obtained on a GC-Quadrupole with an apolar column. Lettered peaks on the chromatogram correspond to: A. Benzyl alcohol, B. Phenylethyl alcohol, C. Citronellol, D. Geraniol, E. Eugenol, F. (*E,E*)-farnesol, G. (9*Z*)-Nonadecene, H. Nonadecane. The inset corresponds to the separation between 60 min and 80, where a majority of the new esters are detected. The numbered peaks correspond to the new esters detected described in Table 5.

Esters generally present weak molecular ions, and ester fragmentation pattern is mainly α -cleavage resulting in the loss of the alkoxy radical. In addition, McLafferty

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

rearrangements can occur on both alkyl and alkoxy sides. McLafferty rearrangements are especially favored for unsaturated alkoxy chains, such as phenylethyl, citronellyl, neryl, geranyl and farnesyl esters. So, esters derived from the main rose alcohols have characteristic fragments as shown in Figure 33. Phenylethyl esters have fragments (m/z) 104 and 105, that correspond to a Mac Lafferty rearrangement and to the loss of the alkoxy group, respectively (Figure 33A). Citronellyl esters are characterized by fragments (m/z) 95, 123 and 138. Fragment 138 ($C_{10}H_{18}$) results from a Mac Lafferty rearrangement, fragments 123 (C_9H_{15}) and 95 come from successive losses of CH_3^+ and $C_2H_4^+$ from the fragment 138 (Figure 33B).¹⁶⁴ Neryl, geranyl and farnesyl esters have the same characteristic fragments, *i.e.* (m/z) 69, 93, 121 and 136, but show different abundances. For farnesyl esters, fragment 69 is the most abundant, and probably come from allylic cleavage, and fragments 93 and 136 have similarly lower abundances. Since geranyl and neryl are isomers, they have similar fragmentation patterns: the fragment 69 is the most abundant, and fragments 93, 121 and 136 have decreasing abundances when the m/z ratio increases. The detailed characteristic fragmentations are provided in Figure 33. Phenylethyl, citronellyl, geranyl, neryl and farnesyl esters will be named “rose esters”.

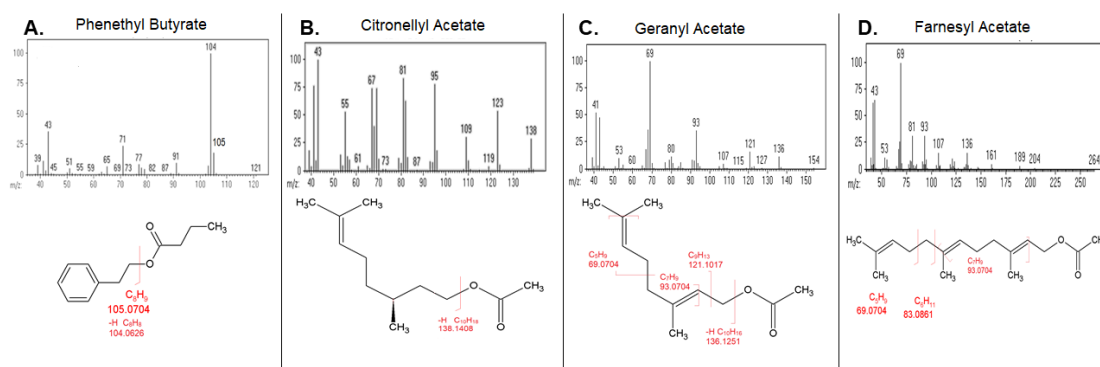


Figure 33: Spectrum and characteristic fragments for A. phenethyl butyrate (m/z : 104 et 105), B. citronellyl acetate (m/z : 95, 123, 138), C. geranyl acetate (m/z : 69, 93, 136) and D. (*E,E*) farnesyl acetate (m/z : 69, 93).

With a GC-HRMS setup, extracted ion chromatograms were obtained using exact mass. Table 4 illustrates how the high mass accuracy helped to avoid false positive detection of unknown rose esters. The exact fragment 104.06193, from phenylethyl esters, was

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

chosen as example and is given in (Figure 33A). Focusing calculations specifically on carbon, hydrogen, and oxygen elements, only one candidate structure corresponded to this fragment using HRMS. On the contrary, 8 candidate structures could correspond to the fragment 104 using LRMS. So, the peaks observed in extracted ion chromatograms of specific fragments with GC-HRMS were guaranteed to correspond to rose esters. Figure 3 gives an example of an extracted chromatogram for the specific fragments of phenylethyl esters (104.06193 and 105.06978). Some of the detected esters in Figure 34 were already known. The peak 1 (Figure 34) correspond to phenylethyl formate, peak 2 to phenylethyl acetate, peak 5 to phenylethyl stearate. Peaks 3 and 4 are not known yet. Extracted chromatograms, obtained with the exact mass of specific rose esters fragments, allows to infer the presence of 22 unknown rose esters in *Rosa centifolia* and *Rosa damascena* absolutes (Table 5) that have not been described in published works yet. These unknown esters are symbolized by numbers on Figure 1. The part 60 to 80 minutes of the chromatogram was zoomed, because most of the new esters eluted in this section.

Table 4: Example of possible identification for the m/z 104 fragment with a LRMS instrument (Quadrupole) and HRMS instrument (Orbitrap)

	Simple Quadrupole			Orbitrap		
Mass/Charge	104			104.06193		
Precision	± 4800 ppm			± 5 ppm		
Possible identification	Number	Formula	Δ ppm	Number	Formula	Δ ppm
	1	C ₈ H ₈	0	1	C ₈ H ₈	-1.171
	2	C ₄ H ₈ O ₃	144.2			
	3	C ₅ H ₁₂ O ₂	-201.9			
	4	C ₇ H ₄ O	346.2			
	5	C ₃ H ₄ O ₄	-500			
	6	C ₆ H ₁₆ O	-557.7			
	7	C ₆ O ₂	701.9			

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

8	C ₂ O ₅	846.2			
---	-------------------------------	-------	--	--	--

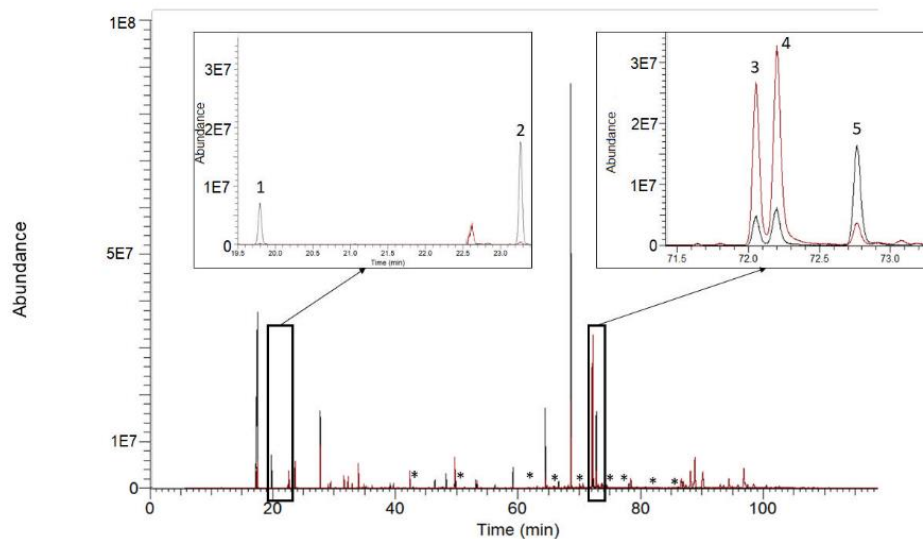


Figure 34: Overlaid extracted chromatograms on apolar column at 104.06193 (black one) and 105.06978 (red one) (± 5 ppm) of the *Rosa centifolia* absolute. 1. Phenylethyl formate (RI: 1145), 2. Phenylethyl acetate (RI: 1225), 3. Hypothetic Phenylethyl lineate (RI : 2817), 4. Hypothetic Phenylethyl linolenate (RI : 2822), 5. Phenylethyl stearate (RI: 2842). * correspond to a part of other studied esters.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

Table 5: Experimental retention indices of candidate structures and validation results of the identification, * the RI is calculated by extrapolation, n.d.: not detected

Candidate compound	Peak number (Figure 32)	Molecular formula	Molecular weight	Estimated percentage (%) in rose absolutes		Apolar RI			Polar RI			Validation strategy	
				<i>R. centifolia</i>	<i>R. damascena</i>	Standard	Sample	ΔRI	Standard	Sample	ΔRI	ΔRI criteria	Spiked matrix
Phenylethyl Heptanoate	1	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234.16198	0.010	0.020	1713	1715	2	2269	2276	7	✓	✓
Phenylethyl Nonanoate	2	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	262.19328	0.009	0.021	1918	1920	2	2491	2498	7	✓	✓
Phenylethyl Tridecanoate	3	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	318.25584	0.005	0.007	2334	2336	2	2872	2896	24	✗	✓
Phenylethyl Pentadecanoate	4	C ₂₃ H ₃₄ O ₂	346.28714	0.021	0.025	2551	2551	0	3081	3062	-19	✗	✓
Neryl Palmitate	5	C ₂₆ H ₄₈ O ₂	392.36535	0.031	0.056	2696	2700	4	3022	3025	3	✓	✓
Phenylethyl Heptadecanoate	6	C ₂₅ H ₃₈ O ₂	374.31844	0.036	0.033	2748	2750	2	3287	3311	24	✗	✓
Geranyl Heptadecanoate	7	C ₂₇ H ₅₀ O ₂	406.38082	0.025	0.012	2817	2817	0	3155	3171	16	✗	✓
Phenylethyl Linoleate	8	C ₂₆ H ₄₀ O ₂	384.30288	0.255	0.564	2821	2820	-1	3546	3557	11	✗	✓
Phenylethyl Linolenate	9	C ₂₆ H ₃₈ O ₂	382.28714	0.432	0.757	2824	2823	-1	3658*	3647*	-11*	✗	✓
Citronellyl Linoleate	10	C ₂₈ H ₅₀ O ₂	418.38099	0.182	0.406	2851	2850	-1	3267	3235	-32	✗	✓
Neryl Linolenate	11	C ₂₈ H ₄₆ O ₂	414.34970	0.046	0.099	2856	2859	3	3322	3304	-18	✗	✓
Geranyl Linoleate	12	C ₂₈ H ₄₈ O ₂	416.36535	0.381	0.522	2873	2873	0	3266	3253	-13	✗	✓
Geranyl Linolenate	13	C ₂₈ H ₄₆ O ₂	414.34970	0.238	0.285	2884	2879	-5	3328	3311	-17	✗	✓
Farnesyl ester	14	?	?	?	?	?	2904	?	?	3304	?	✗	✗
Phenylethyl Nonadecanoate	15	C ₂₇ H ₄₆ O ₂	402.34974	0.025	0.012	2929	2931	2	3524	3543	19	✗	✓
Phenylethyl Arachidate	16	C ₂₈ H ₄₈ O ₂	416.36539	0.021	0.021	3031	3033	2	3682*	3706*	24*	✗	✓
Phenylethyl ester 1	17	?	?	?	?	?	3047	?	?	3785	?	✗	✗
Citronellyl Arachidate	18	C ₃₀ H ₅₈ O ₂	450.44338	0.005	0.018	3069	3072	3	3244	3253	9	✓	✓
Phenylethyl ester 2	19	?	?	?	?	?	3132	?	?	3798*	?	✗	✗
Phenylethyl Heneicosanoate	20	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430.38082	0.019	0.035	3151	3155	4	n.d.	3911*		✗	✓
Farnesyl (2E,6E) Palmitate	21	C ₃₁ H ₅₆ O ₂	460.42791	0.020	0.032	3168	3165	-3	3565	3577	12	✗	✓
Phenylethyl Behenate	22	C ₃₀ H ₅₂ O ₂	444.39669	0.050	0.031	3249	3248	-1	4136*	4171*	35	✗	✓

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

3.2. Establishing the hypotheses from GC retention and HRMS data

HRMS chemical ionization mode was used to determine the exact mass of the 22 unknown esters. All exact mass could not be determined, because the abundance of heavy fragments was insufficient. However, CI mode allowed to identify the corresponding acid moiety of esters (Figure 35). Indeed, in CI mode, heavy fragments are more stable, so their abundance in the resulting spectrum is higher than in EI mode. To identify the acid moiety, we searched for a fragment, which had a raw formula with 2 oxygens and a delta ppm lower than 5. If the raw formula could correspond to a fatty acid, and the fragment signal was intense enough, an hypothesis was formulated about the acid moiety. Two high-resolution mass spectra of geranyl esters acquired in chemical ionization mode are shown in Figure 35. Linoleic acid, and linolenic acid can be suggested as the acid moieties of these geranyl esters due to the fragments 279.23135 and 277.21570, respectively. The characteristic fragments observed in positive CI with methane corresponded to the $[M-H]^+$ fragment. That differed from the observation of Joulain et al in 1986,¹⁶⁵ which described a characteristic fragment of acid part for ester derived from fatty acids to be $[M+H]^+$. One possible explanation could be that saturated fatty acids as the acid part produced $[M+H]^+$ fragment, which was observed experimentally, and unsaturated fatty acids, like linoleic acid and linolenic acid, produced $[M-H]^+$ fragment.

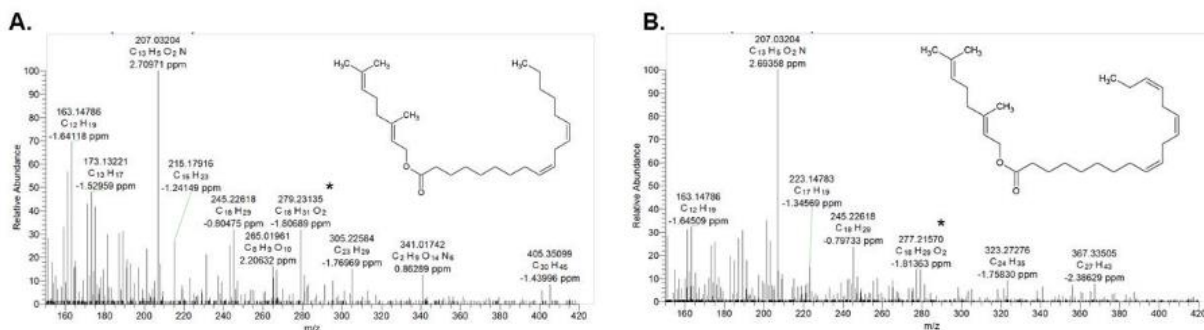


Figure 35: High resolution mass spectrum on apolar column zoomed between 150 amu and 420 amu acquired in positive chemical ionization to search the acid part. The characteristic fragment of the hypothetic acid part is tag with *. A. (RI: 2873) corresponds to the hypothetic geranyl linoleate and B. (RI: 2879) to hypothetic geranyl linolenate.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

As a result, among the 22 unknown rose esters, 19 hypotheses were proposed based on three relevant data: high resolution mass spectrum and retention indices on orthogonal phases. They are listed in Table 5. These candidate structures were 11 phenylethyl esters, 2 citronellyl esters, 2 neryl esters, 3 geranyl esters and 1 farnesyl ester. For the 3 remaining unknown esters, the acid part could not be identified. They corresponded to a farnesyl ester and two phenylethyl esters.

3.3. Confirming the candidate structures from RI and mass spectra

To confirm these hypotheses, 19 candidate structures were synthesized using a microreaction strategy. Then, synthesized esters were analyzed by GC-LRMS using both apolar and polar columns to obtain their mass spectra and determine orthogonal retention indices. The data collected for the 19 esters are shown in Table 5. Full-scan mass spectra were compared to the spectra of synthesized esters, that are presented in supplementary data 1. The comparison demonstrated a high similarity of mass spectra (>90%), thus validating the first identification criterion described by Bicchi et al¹⁶³.

Then, retention indices were compared between the synthesized standards and the compounds detected in rose absolutes. According to Bicchi et al¹⁶³, the apolar retention indices must be similar at ± 5 , and the polar retention indices similar at ± 10 , to ensure identification. However, only 4 out of the 19 candidate structures were confirmed (penultimate column of Table 5). The remaining 15 candidates could not be validated because polar ΔRI were higher than 10. Figure 36 illustrates this shift on polar column in our case for the geranyl linoleate. For this compound, a difference of 1.2 min on the retention time was observed between peaks for the standard (in blue) and for rose absolute (in black). For the separation used, it represented a RI difference (ΔRI) of 13. The same shift issue was encountered for phenylethyl tridecanoate and most of the heavier compounds.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

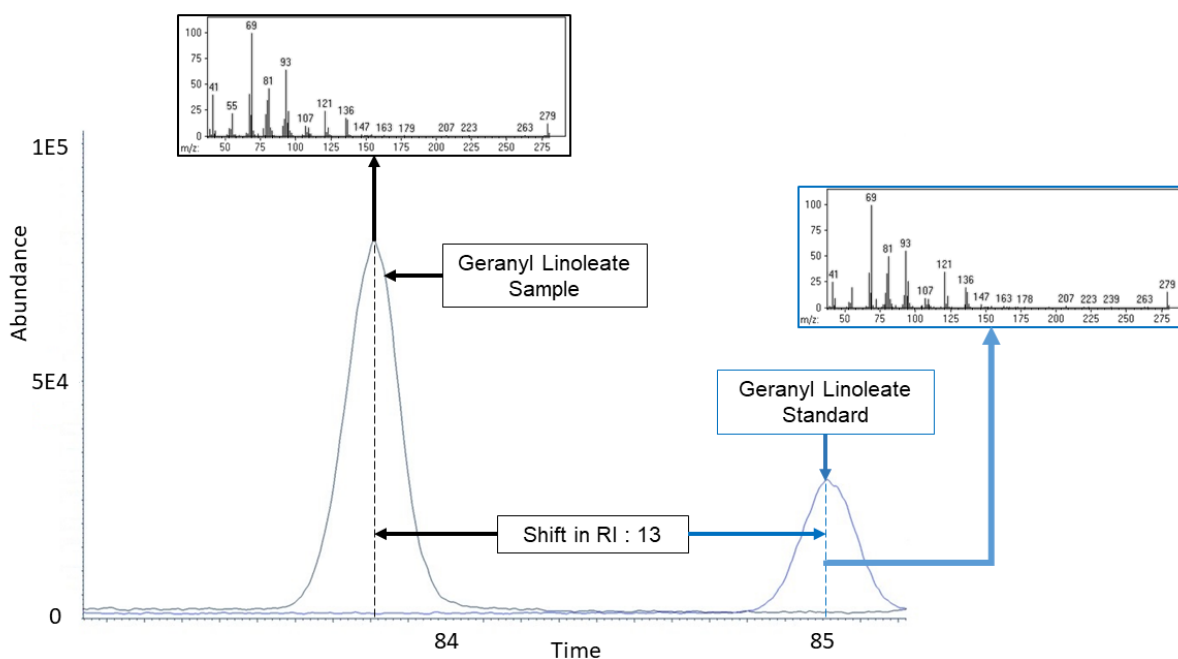


Figure 36 : Extracted chromatograms ($m/z = 104$) of the synthesized standard (in blue) and *R. damascena* absolute (in black) on polar column. This illustrates the shift in retention time between standard and sample on polar column.

3.4. Confirming the candidate structures from spiked matrices

Matrix effects are known to have an impact on RI, and RI shifts can be observed, especially with polar columns¹⁴². To address possible RI shift due to matrix effect, rose absolutes were spiked with synthesized standards. Spiked samples were analyzed with the GC-Orbitrap setup on both phases and the signal was compared with those of the non-spiked samples. The levels of spiking used allowed to be sure of the identity of the peak and to compare spiked and neat spectra with HRMS. Figure 37 illustrates the overlaid signals of non-spiked *Rosa centifolia* absolute with the same absolute spiked with geranyl linoleate (A: apolar column, B: polar column) and phenylethyl arachidate (C: apolar column, D: polar column), respectively. The analysis of spiked rose absolutes demonstrated a RI shift occurred between these standards and the rose sample, on polar column. Consequently, it confirmed the presence of geranyl linoleate and phenylethyl arachidate in rose absolute. The same result was obtained for the 13 remaining esters. The overlaid signals for the 17 other remaining compounds (including the 13 to confirm),

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

which could present a shift in retention times between spike and non-spiked absolute, are given in supplementary data 2.

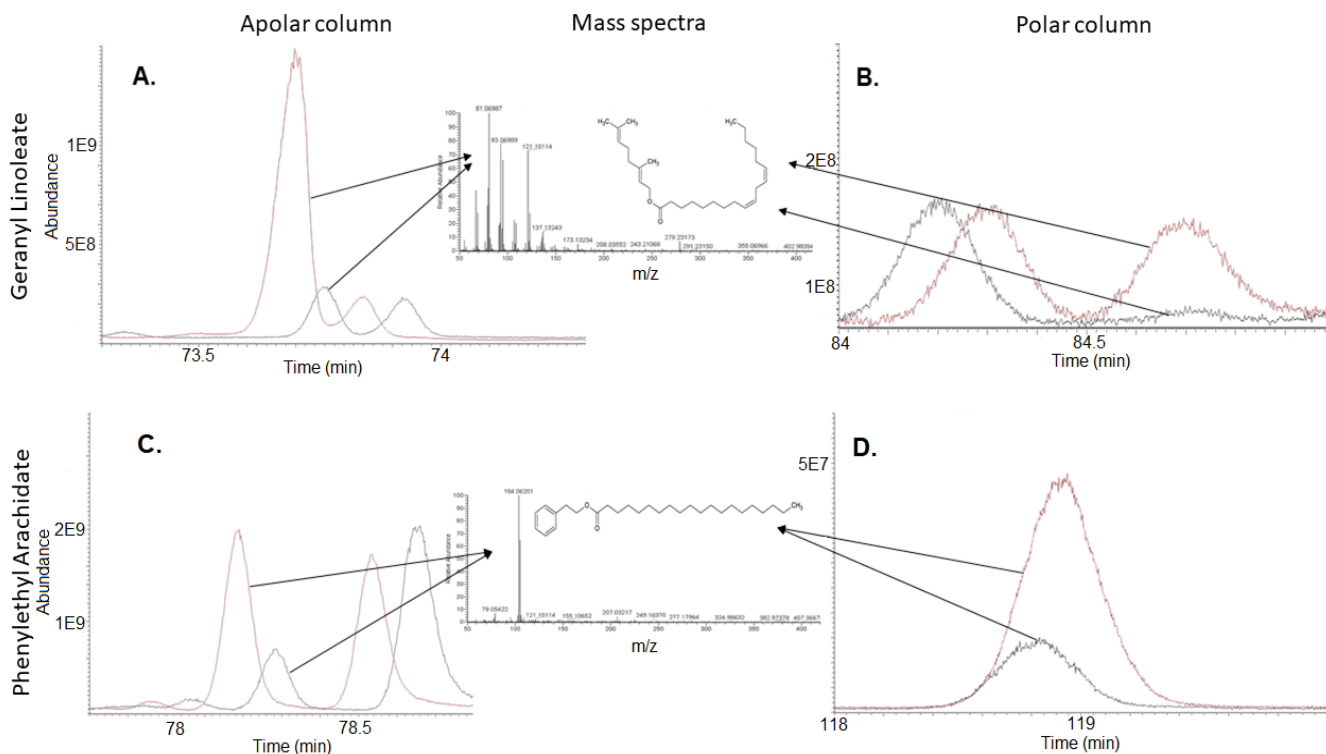


Figure 37: EI extracted chromatograms ($m/z = 104.06193$) of geranyl linoleate (A, B) and phenethyl arachidate (C, D) for the non-spiked absolute of *Rosa centifolia* (black) and the spiked one (red) for the A. and C. analysis with apolar column (ΔRI with standard: respectively 0 and 2), B. and D. analysis with polar column (ΔRI with standard: respectively 13 and 24), and the HRMS spectrum of each compound.

Finally, retention times observed on spiked matrices for candidate compounds were in very good agreement with those observed with non-spiked matrices on both apolar and polar columns. It confirmed the matrix effect had a major impact on analyses with polar column and could even blur the identification based on commonly admitted RI criteria. Therefore, the strategy based on spiked matrices was useful to confirm the presence of 19 new esters in both rose absolutes. The in-house origin of *Rosa centifolia* absolute secured that these esters were naturally present and did not come from any adulteration.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

These 19 newly identified esters represented 1 to 2 percent of the unknown volatile part of rose absolutes.

Among these 19 compounds, 18 esters had never been identified before in other fragrant extracts from *Rosa centifolia* or *Rosa damascena* to our knowledge. The exception is phenylethyl linoleate, which was found in rose essential oil by Antonova et al in 2021.¹⁶⁶ Moreover, the occurrence of these esters in other natural extract was further investigated. Phenylethyl heptanoate has been identified in another species of rose, *Rosa rugosa*,¹⁶⁷ and also in citrus, *Stachys* species and vanillin.^{168–170} Phenylethyl arachidate and phenylethyl behenate have been found in potato, poplar and eucalyptus, phenylethyl behenate was also found in *Sambucus nigra*.^{171–175} Phenylethyl heneicosanoate has also been described in eucalyptus.¹⁷⁴ Phenylethyl linolenate has been identified in jasmine absolute and karo-karounde absolute.^{165,176} Farnesyl palmitate was found in ambrette extract.¹⁷⁷ To our knowledge, the 12 remaining esters have never been reported in natural extracts.

4. Conclusion

In the present work, high-resolution mass spectrometry was used to detect 22 new esters in rose absolute. These esters derived from the major alcohols of rose absolute, i.e. phenylethyl alcohol, citronellol, geraniol, nerol and (*E,E*)-farnesol. Based on this stating point, candidate structures were homemade synthetized and analyzed by GC-LRMS on apolar and polar phases. According to technical editorial published in this journal,¹⁶³ only 4 compounds out of 19 could be confirmed in rose absolute. Spiked absolute analyses were carried out in GC-HRMS to unambiguously confirm the identification of 19 new esters in rose absolute. Among those 19 rose esters, 12 were reported for the first time in natural extracts. In addition, this study illustrated that matrix effects could induce high RI variations, and even jeopardize identification, especially on polar column. In this case, spiking strategy represents a useful tool.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

With these identified esters, the known volatile fraction of rose absolute increased from 90 percent to 92. *Rosa damascena* and *Rosa centifolia* absolutes have not ended to show us how complex natural raw materials can be. These beautiful and rich fragrance raw materials keep their part of mystery.

5. Acknowledgment

The authors thank Elise Corbi for her feedback on this work.

6. Conflict of interest statement

The authors declare that they have no conflict of interest.

Avec ces 19 nouveaux esters identifiés dans les absolues de rose, 2 % de la fraction volatile ont été nouvellement identifiés. En plus des 32 esters dérivant des alcools majoritaires dont la présence a été confirmée, quatre autres esters ont été confirmés comme présents dans les absolues de rose mais déjà décrits par Watanabe et al¹³⁴ Il s'agit du caprylate tétradécanyle, du caprylate hexadécanyle, du nonanoate tétradécanyle et du nonanoate hexadécanyle. En prenant l'ensemble de ces esters confirmés, soit 36 au total, la fraction volatile identifiée au laboratoire passe de 90% à 94% pour les absolues de *Rosa centifolia* et *Rosa damascena*.

D'autres composés volatils inconnus avaient été référencés par le laboratoire et sont nommés B, C, D, E et F par la suite. Leurs spectres de masses sont donnés dans la Figure 38. Grâce aux analyseurs de masse haute résolution, la famille chimique de ces différents composés a pu être déterminée, puisqu'il s'agit de triterpènes pentacycliques pour les 5. Le composé dont la masse molaire est de 426 g.mol⁻¹ comporte une fonction alcool (D), tandis que ceux qui ont une masse molaire de 424 g.mol⁻¹ comportent une fonction cétone (B, C, E et F). Les spectres de masse ont été interprétés selon la publication de Budzikiewicz et al¹⁷⁸, portant sur l'allure des spectres de masse des triterpènes pentacycliques et qui aide à interpréter leur spectre. Ces interprétations ont permis de formuler une seule hypothèse de structure a pu être effectuée, correspondant

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

au spectre B (Figure 38 B) qui pourrait être du germanicone. En effet, les fragments présents ainsi que leur abondance font tendre vers cette hypothèse. De plus le germanicol, alcool du germanicone, est surnommé iso-lupéol, or le lupéol et la lupénone sont présents dans l'absolue de rose, ces informations permettent de renforcer l'hypothèse du germanicone. Cependant le standard du germanicone n'est pas disponible à un prix abordable sur le marché, il faut donc l'extraire d'une plante pour laquelle la présence de ce composé en quantité importante (de l'ordre du pourcent) est connue. Pour les quatre autres aucune hypothèse de structure n'ont pu être formulées. Deux de ces pics inconnus (Figure 38 C et E) représentent minimum 2 % en masse de la fraction volatile et restent prioritaires à identifier.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

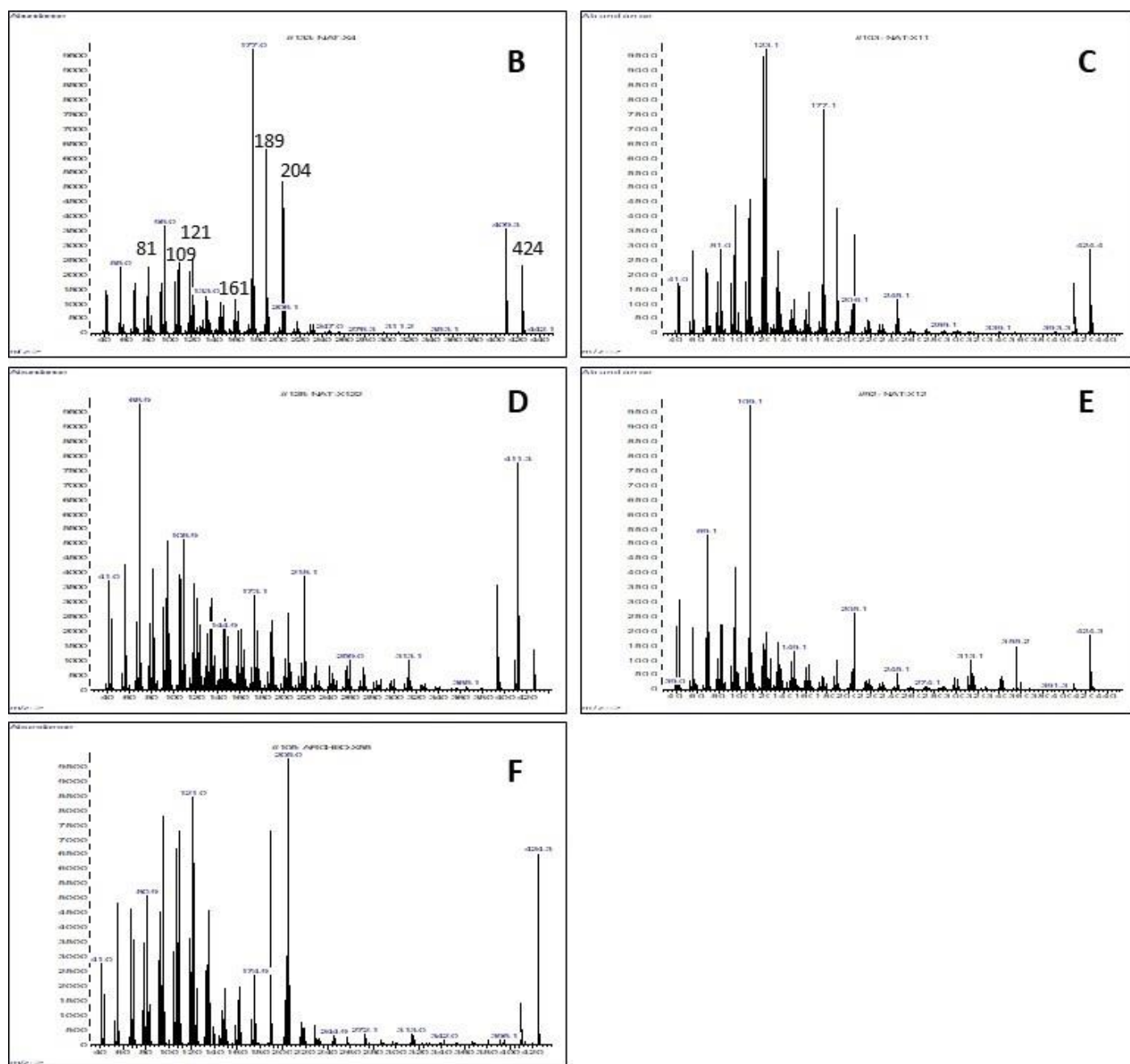


Figure 38 : Spectre de masses basse résolution des 5 composés inconnus, recensés au laboratoire, analysés par colonne apolaire

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

3.5 Analyse HTGC

3.5.1 Développement de la méthode haute température

L'utilisation d'une méthode impliquant une colonne haute température pour des analyses en GC (HTGC), permet d'avoir un signal pour des composés volatils qui ont un signal trop faible ou ne peuvent être détectés par une analyse sur colonne apolaire classique. Le dernier composé identifié, lors de la séparation des absolues de rose sur colonne apolaire en GC, est l'aldéhyde oléanonique qui a un temps de rétention de 98,96 minutes ce qui correspond à un indice de rétention de 3460 pour notre séparation.

Le but de cette méthode HTGC est d'obtenir les informations spectrales et d'intensité des pics situés ayant des RI supérieurs à celui de l'aldéhyde oléanonique (RI : 3460) en allant à une température maximale plus élevée, tout en ayant une sélectivité entre les pics suffisamment importante pour ne pas avoir de coléutions. Pour le développement de cette méthode, seule l'absolue de *Rosa centifolia* diluée à 10% en masse dans l'éthanol est utilisée. La colonne et les conditions d'injection sont décrites dans les parties 4.1.3 et 3.5, et seule la programmation du four en température est développée dans la présente partie.

La programmation A de température testée utilise une rampe de température de 5°C.min⁻¹ de 80°C à 380°C. La partie d'intérêt se situe autour de 45 minutes de séparation. Le chromatogramme complet ainsi que le zoom entre 40 et 50 minutes sont donnés sur la Figure 39. Le zoom montre que la sélectivité des composés autour de la 46^{ème} minute n'est pas suffisante. La rampe de température doit être plus lente à l'approche de cette partie de la séparation.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

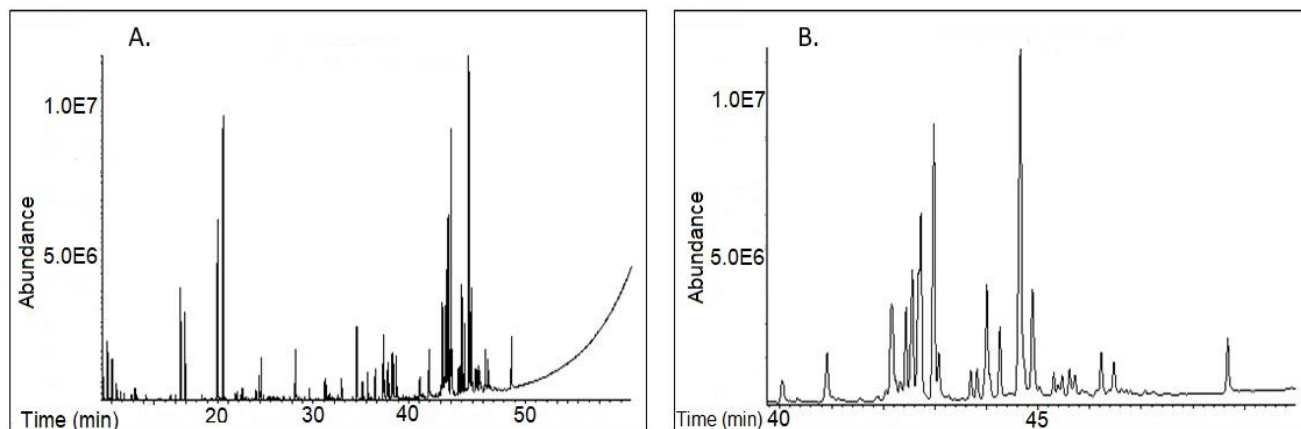


Figure 39 : Chromatogramme de l'absolue de *Rosa centifolia* pour la première programmation en haute température. A. le chromatogramme total, B. zoom sur la partie 40 à 50 minutes

Trois programmations, appelées B, C et D, de températures ont été expérimentées :

- La programmation B de température contient deux rampes, une première de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ entre 80°C et 280°C puis une seconde de $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Avec cette programmation la sélectivité n'est pas assez importante (Figure 40A).

- La programmation C contient elle 3 rampes de températures :
 - la première à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de 80°C à 255°C
 - la seconde à $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de 255°C jusqu'à 320°C
 - la dernière à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de 320°C à 380°C .

Cette programmation permet d'améliorer la séparation des pics de la 48^{ème} à la 52^{ème} minute mais pas les pics entre la 44^{ème} et la 46^{ème} minute (Figure 40B).

Pour chaque essai, aucun pic n'était détecté après la 60^{ème} minute, la température maximale a donc été réduite pour préserver les différents consommables utilisés.

- La programmation D a été ajustée en rajoutant une quatrième rampe de température :
 - la première à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de 80°C à 255°C ,
 - la seconde est de $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de 255°C jusqu'à 270°C ,

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

- la troisième de 2°C.min⁻¹ de 270°C à 300°C
- la quatrième de 5°C.min⁻¹ de 300°C jusqu'à 350°C.

Avec cette séparation, tous les pics d'intérêts ont une résolution suffisante pour limiter les coélutions et donc fournir des spectres de masse sans interférents. (Figure 40C).

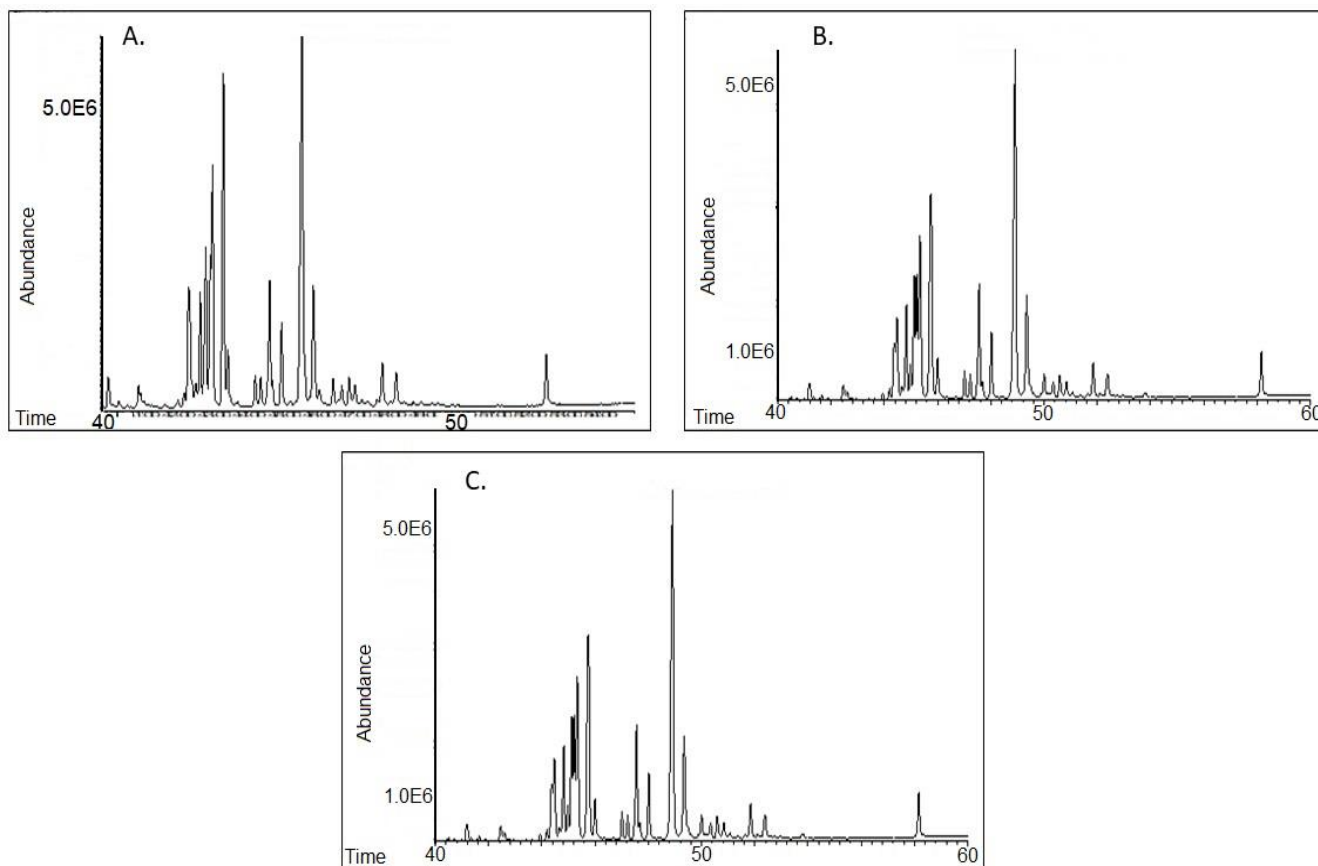


Figure 40 : Zoom des chromatogrammes de l'absolue de *Rosa centifolia* sur la zone d'intérêt pour A. la programmation B, B. la programmation C et C. la programmation D.

Cette dernière programmation (D) a été choisie pour chercher des composés volatils ayant une température d'ébullition supérieure à 480 °C et qui n'étaient pas élués durant l'analyse GC-MS/FID décrite auparavant. Les chromatogrammes des deux absolues de rose, *Rosa centifolia* et *Rosa damascena*, sont donnés dans la Figure 41.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

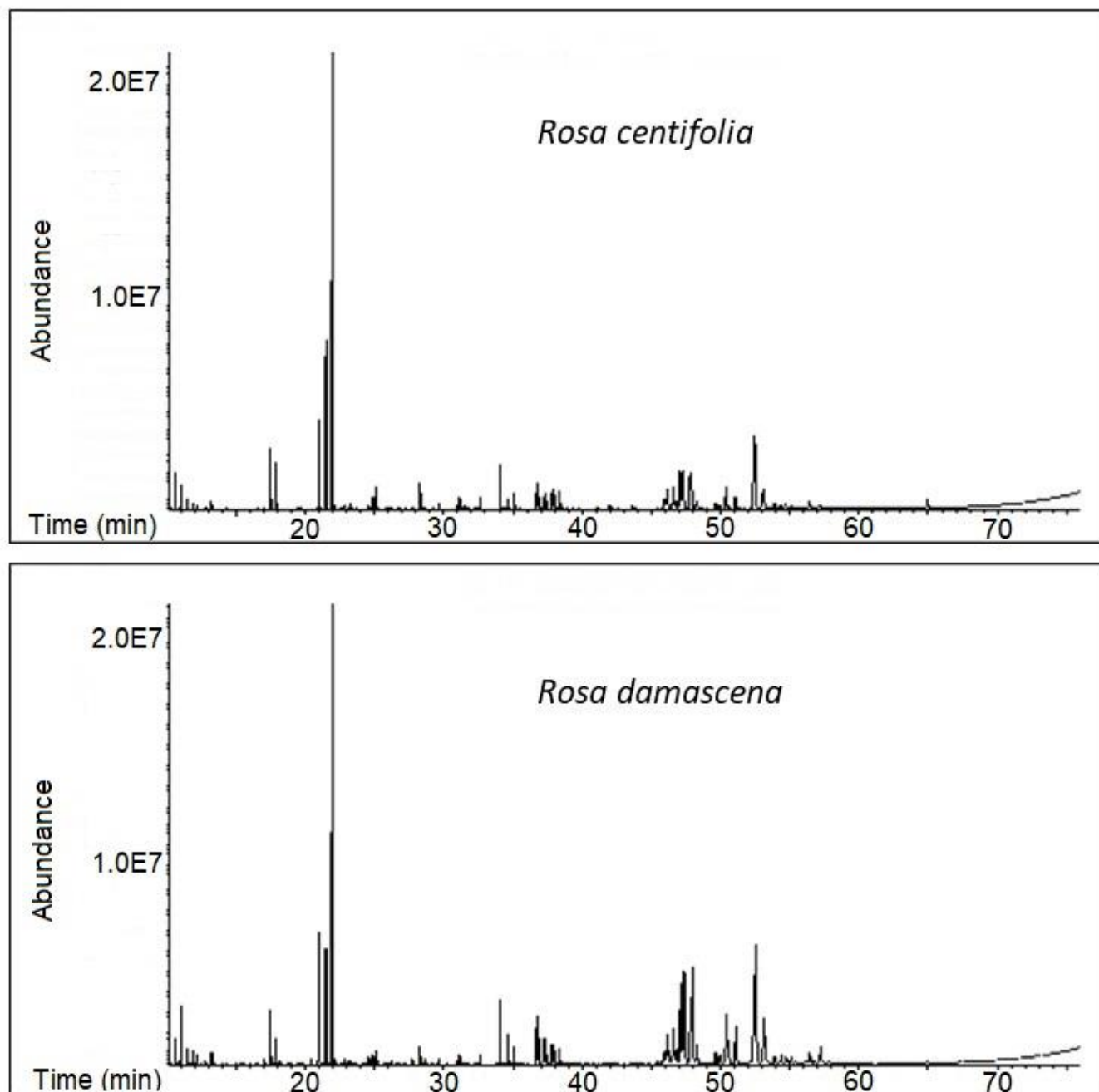


Figure 41 : Chromatogrammes des absolues de *Rosa centifolia* et *Rosa damascena* avec la programmation haute température choisie (la D)

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

3.5.2 Identification de composés par GC haute température couplée à la spectrométrie de masse haute résolution

En utilisant la séparation HTGC développée précédemment sur le GC-Orbitrap pour les absolues de *Rosa centifolia* et *Rosa damascena*, 5 nouveaux composés ont été recensés. Leur spectre de masse haute résolution est donné dans la Figure 42. Seule la formule brute de ces composés a pu être identifiée et laisse supposer plusieurs familles chimiques pour les quatre RI plus faibles, le composé avec le RI le plus élevé semble avoir une famille chimique différente. L'interprétation du spectre de masse (Figure 42E), permet de déduire que la formule brute du composé est $C_{33}H_{60}O_5$ et de supposer que la famille chimique de ce composé est diacylglycéride.

Pour les quatre autres composés, leur formule brute est $C_{30}H_{48}O_2$ d'après leur spectromètre de masse haute résolution. Cette formule brute et l'allure de leur spectre de masse permet de supposer que ces composés sont des triterpènes pentacycliques. Ces mêmes informations laissent supposer de quatre familles chimiques possibles pour ces quatre composés. Ainsi ces composés peuvent comporter soit :

- une fonction acide carboxylique
- deux fonctions hydroxyles
- deux fonctions cétones
- une fonction cétone et une fonction hydroxyle

Pour les quatre composés pentacycliques, leurs spectres ont été interprétés en suivant la publication de Budzikiewicz et al¹⁷⁸, qui aide à interpréter les spectres des triterpènes pentacycliques, pour essayer d'identifier ces composés, mais aucune hypothèse de structure candidate n'a pu être proposée.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

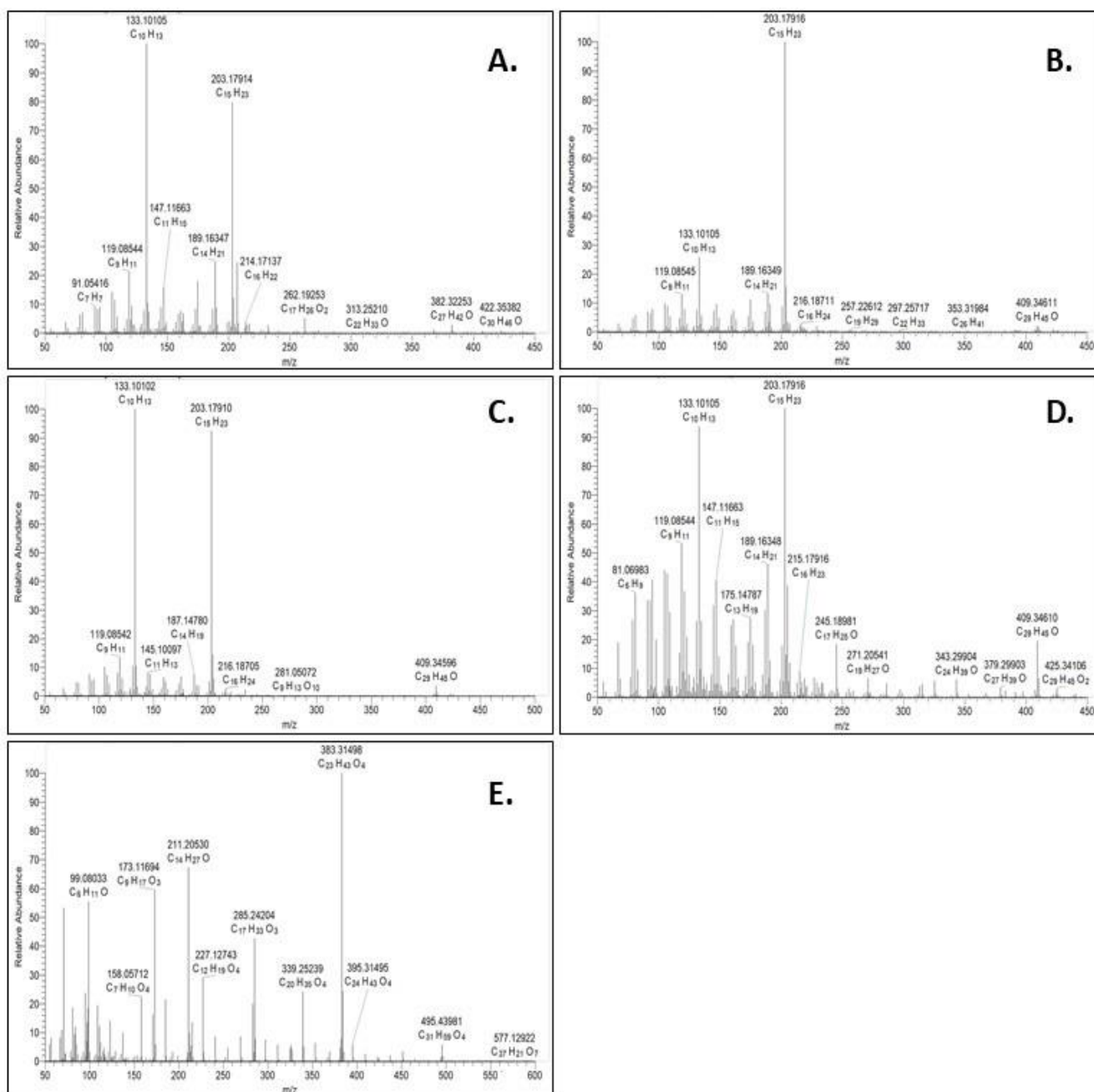


Figure 42: Spectres de masse haute résolution des 5 nouveaux composés inconnus volatils détectés par analyse HTGC-HRMS pour un indice de rétention apolaire de A. 3505, B. 3560, C.3619, D. 3648 et E. 3929

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

4 Conclusion

Dans ce travail, les analyseurs de masse haute-résolution ont permis d'identifier 19 composés jamais décrit auparavant comme appartenant à la fraction volatile des absolues de *Rosa centifolia* et *Rosa damascena*. Grâce à ces identifications, la fraction volatile initialement identifiée est augmentée de 2%, passant de 90% à 92%. Cependant, trois esters restent à identifier, 2 esters de phényléthyle et 1 de farnésyle. De plus cinq autres composés inconnus, ont eu leur famille chimique déterminée à l'aide de ces analyseurs. Un de ces composés a eu une structure candidate de proposée mais son identité n'a pas pu être confirmée. Le développement de la méthode haute température a permis de référencés cinq nouveaux composés dont l'identification est à établir. Pour ces cinq composés, leur formule brute a été déterminée grâce aux analyseurs de masse haute résolution, mais leur famille chimique reste à déterminer avant d'avoir une hypothèse de structure candidate. Si ces 13 composés cités, 3 esters plus 5 référencés au laboratoire plus les cinq référencés par haute température, venaient à être identifiés cette fraction volatile identifiée serait alors autour de 95%.

En termes de nombre de pics, 28 ont été identifiés par mes travaux au laboratoire, dont 9 déjà recensés dans la bibliographie et 19 nouvellement décrits. Pour finir, pour l'absolue de *Rosa centifolia* 72 pics restent à identifier et 58 pour l'absolue de *Rosa damascena* (Figure 43).

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

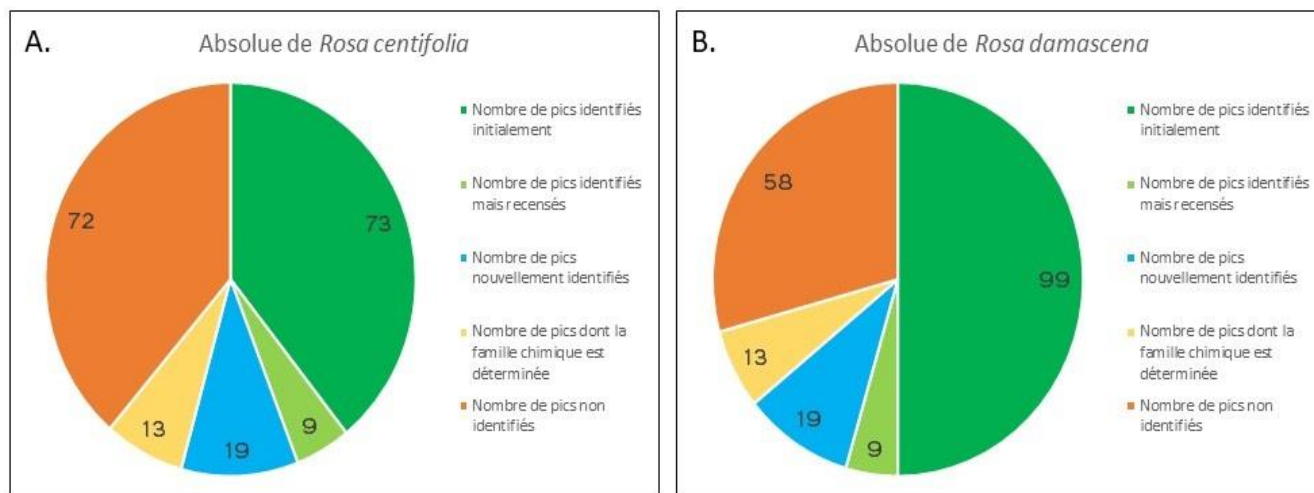


Figure 43 : Nombre de pics identifiés dès le départ, nouvellement identifiés, dont juste la famille chimique est identifiée, et qu'il reste à identifier pour l'absolue de A. *Rosa centifolia* et B. *Rosa damascena*.

Lors des travaux avec les analyseurs de masse haute-résolution pour l'identification des esters, d'autres esters ont été synthétisés en utilisant principalement les acides gras et les alcools de ces travaux. Ces différentes synthèses ont permis de rajouter 78 nouveaux composés à la bibliothèque interne du laboratoire, dont les 19 nouveaux esters de la rose et les 9 autres esters qui étaient recensés dans la bibliographie. Parmi les 50 composés synthétisés et non identifiés dans la rose pour l'instant, quatre d'entre eux correspondent à des composés recensés comme inconnus dans la bibliothèque du laboratoire dans d'autres matières premières. J'ai donc aidé le laboratoire à identifier 4 inconnus, trois de la famille des acacias (*Acacia dealbata* et *Acacia farnesiana*) et un de la famille des vanilles.

Chapitre V : Etude de la fraction volatile de matières premières naturelles par spectrométrie de masse haute résolution

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des
matières premières naturelles à l'aide de la
spectrométrie de masse haute résolution

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

1 Contexte de l'étude

La fraction non-volatile de l'absolue de rose est très peu décrite dans la bibliographie, car cette fraction est très peu étudiée, puisqu'elle ne contient aucune molécule odorante. Ulusoy et al¹⁴⁰ a identifié le bêta-carotène et les tocophérols alpha, gamma et delta dans la fraction et non-volatile. Dans la fraction non-volatile, Saint-Lary et al⁷⁰ ont identifié l'acide 12-oxo-phytodienoïque et ont tenté d'identifier 4 autres molécules. Malgré ces identifications, aucun chromatogramme n'a jamais été décrit sur cette fraction non-volatile, à notre connaissance.

Dans cette partie, il faut obtenir un signal de cette fraction non-volatile sur un chromatogramme avant de tenter d'identifier les composés majoritaires de cette fraction. Pour cela la chromatographie en phase liquide est nécessaire, couplée à des détecteurs considérés comme universels tels que le DEDL ou le CAD, ou à des analyseurs de masse. Avant cela la méthode de séparation chromatographique à utiliser doit être développée.

2 Méthodologie d'identification des inconnus non-volatils

Pour mémoire, le pourcentage massique de la fraction non-volatile de l'absolue de rose est estimé indirectement par une analyse GC-FID (voir ChapitreV-3.1) à 30 % en masse. La méthodologie envisagée repose sur l'obtention préalable d'un signal chromatographique permettant de mettre en évidence la présence de composés, puis de chercher à les identifier :

1. Recenser les inconnus non-volatils par un signal de détecteur universel.
2. Associer un spectre de masse aux inconnus non-volatils recensés.
3. Déterminer la formule brute de l'inconnu, en utilisant la précision et l'exactitude de la spectrométrie de masse haute résolution pour le pic moléculaire de l'inconnu.
4. Identifier la famille chimique de l'inconnu, en déterminant la formule brute des fragments par l'analyse avec la haute résolution.
5. Proposer une structure candidate de l'inconnu, en interprétant les spectres de masse haute résolution.

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

6. Injecter l'étalon de la structure candidate, cela permet de valider ou non la structure candidate. Si la structure candidate n'est pas validée, il faut revenir à l'étape 3.

Pour les inconnus référencés par LC, la stratégie d'identification utilise la possibilité de faire de la MS/MS avec la haute résolution.

3 Analyse par chromatographie en phase liquide

3.1 Développement de la méthode chromatographique

3.1.1 Essais préliminaires

Pour développer la séparation en chromatographie en phase liquide, un travail préliminaire a été réalisé avec d'autres matières premières naturelles du groupe des angiospermes : de l'absolue de mimosa (*Acacia dealbata*) et de l'absolue de cassie (*Acacia farnesia*), qui ont une fraction non-volatile de l'ordre de 50% de la masse d'échantillon injectée pour les acacias contre 30% pour les absolues de roses. Le développement s'est déroulé en plusieurs étapes, la première a été de chercher dans la bibliographie les composés majoritaires des absolues d'acacias ; la deuxième a été d'utiliser l'historique des analyses effectuées au laboratoire. Puis en se basant sur cette historique d'analyses, des injections des absolues d'acacias sont réalisées pour savoir quelle source d'ionisation est la plus adaptée et sera utilisée pour l'analyse par LC-MS. D'autres injections de ces absolues sont effectuées par la suite pour obtenir un gradient de séparation permettant de détecter le plus grand nombre de composés. Ensuite, des injections de ces absolues sont réalisées sur différentes colonnes afin d'obtenir des pics avec un minimum de coélutions et une grande efficacité.

Le travail de Perriot et al¹⁷⁹ sur l'absolue de mimosa rapporte que le composé majoritaire est la lupénone, composé peu volatil, présent à environ 20%. D'autres composés peu volatils sont présents tels que des amyrynes, des amyrenones, le lupéol, le moretenol et moretenone. Ces composés sont décrits sur la Figure 44. Pour l'absolue

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

de cassie, Papaefthimiou et al¹⁸⁰ décrivent sa composition et les mêmes composés peu volatils sont présents mais dans des proportions différentes. En effet, l' α -amyrine est présent en plus grande concentration que les autres triterpènes pentacycliques décrits auparavant. Ces composés peu volatils sont décrits dans la Figure 44, et nous serviront de point de départ pour développer la séparation en LC en suivant les masses 425 g.mol^{-1} et 427 g.mol^{-1} .

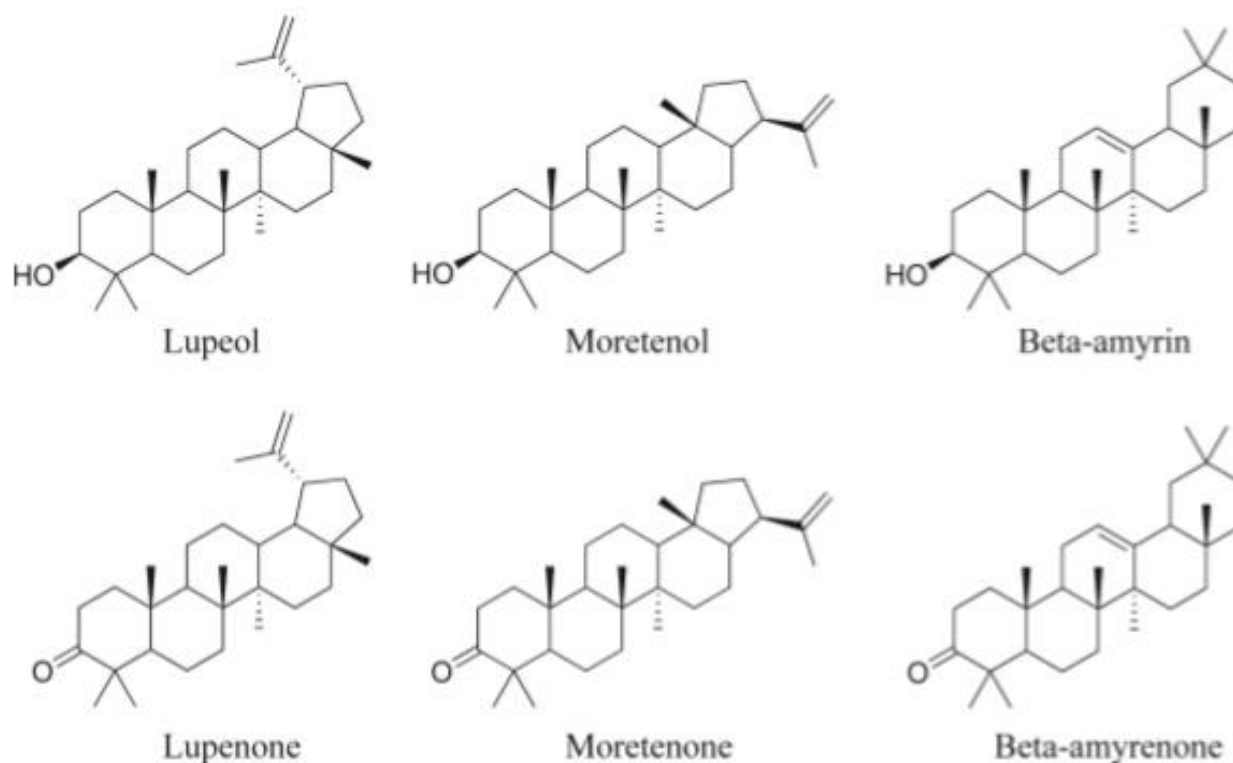


Figure 44 : Structure des composés volatils majoritaires dans les absolues d'acacias¹⁷⁹

Des analyses sur ces deux absolues ont été effectuées au laboratoire en LC-Orbitrap. Une première analyse du laboratoire est effectuée sur une colonne Hypersil GOLD C18 (100 mm x 2,1 mm i.d., 1,9 μm), avec une source HESI en mode positif. L'éluant A est de l'eau, le B du méthanol avec un débit de $0,3 \text{ mL.min}^{-1}$, le gradient de séparation est le suivant, 0% de B pendant 1 minute, puis le pourcentage de B augmente jusqu'à 100 pendant 7 minutes maintenu pendant 5 minutes, puis le pourcentage de B diminue jusqu'à 0 en 0,5 minute maintenu pendant 2 minutes. Les chromatogrammes de la séparation sont donnés Figure 45. Le lupéol est détecté à la fin de la séparation

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

(rectangle rouge), mais pas la lupénone qui est le composé majoritaire de l'absolue de mimosa. Cette séparation n'est donc pas adaptée à la recherche d'inconnus dans ces ingrédients de parfumerie.

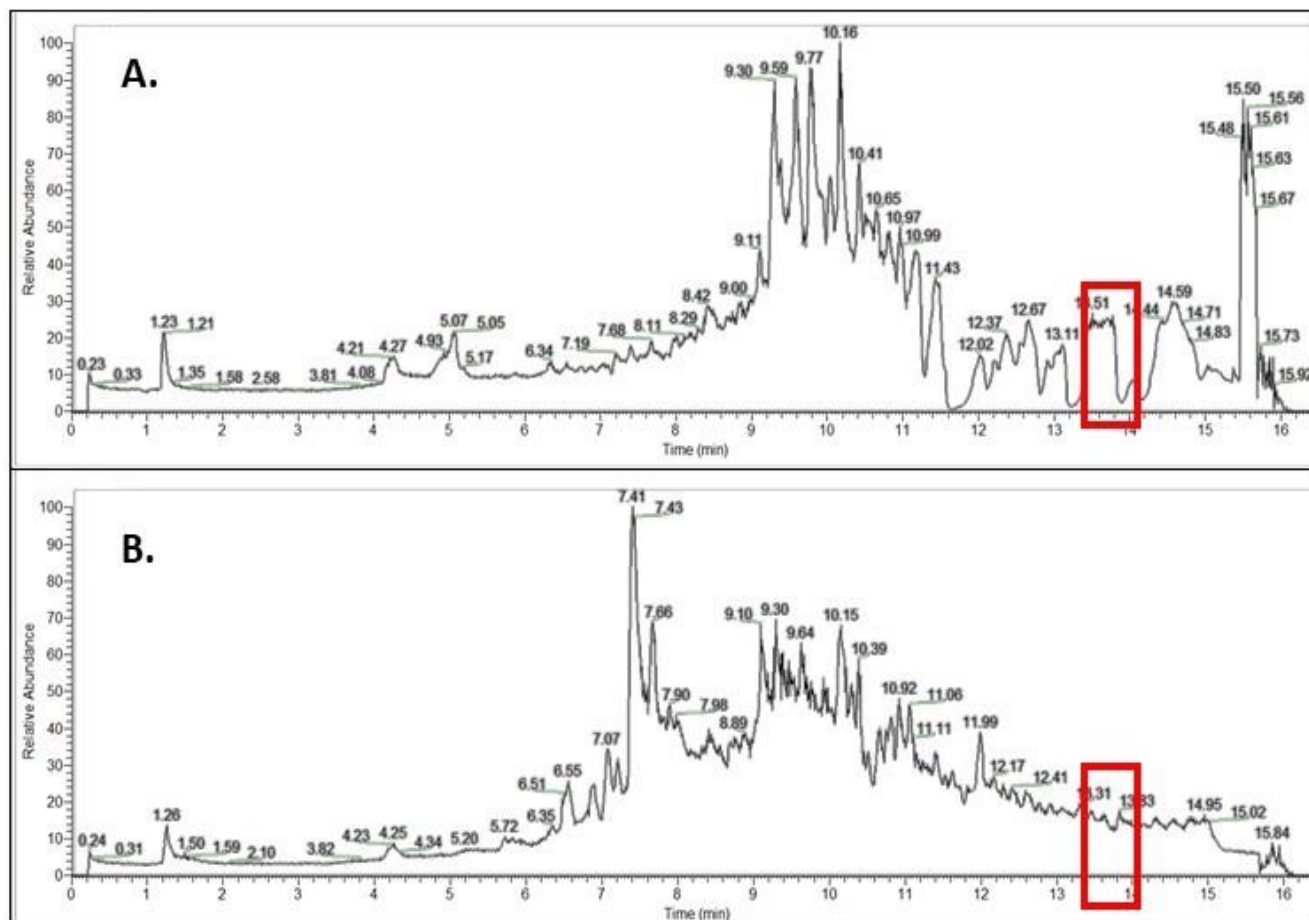


Figure 45 : A. Absolue de mimosa (*Acacia dealbata*) et B. absolue de cassie (*Acacia farnesia*) pour la séparation LC-Orbitrap sur la colonne Hypersil GOLD C18 Les zones rouges correspondent à la zone où le lupéol est attendu dans cette séparation.

La deuxième analyse effectuée au laboratoire auparavant a été pour la recherche des triglycérides. La colonne utilisée est une Kinetex Core-Shell C18 (150 mm x 2,1 mm i.d., 2,6 μ m) avec la source APCI en mode positif et négatif en simultané. L'éluant A est de l'acétonitrile (ACN) et l'éluant B est de l'isopropanol (iPrOH), avec un débit de 0,4 mL.min⁻¹. Le gradient de séparation commence à 0% de B pendant 2 minutes, puis monte jusqu'à 80% en 40 minutes maintenu 2 minutes puis redescend à 0% de B en 2 minutes

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

et maintenu 2 minutes. Les chromatogrammes de l'absolue de mimosa sont donnés dans la Figure 46. Les composés peu volatils évoqués auparavant sont regroupés dans la première partie du chromatogramme, entre 4 et 8 minutes, et les triglycérides sortent à partir de 8 minutes. Cette méthode permet d'obtenir un profil chromatographique ayant une résolution suffisante pour servir de base au travail d'identification des composés inconnus non-volatils. Elle peut être optimisée notamment en début de chromatogramme, afin d'améliorer la résolution des nombreux pics coélus visibles entre 4 et 8 minutes.

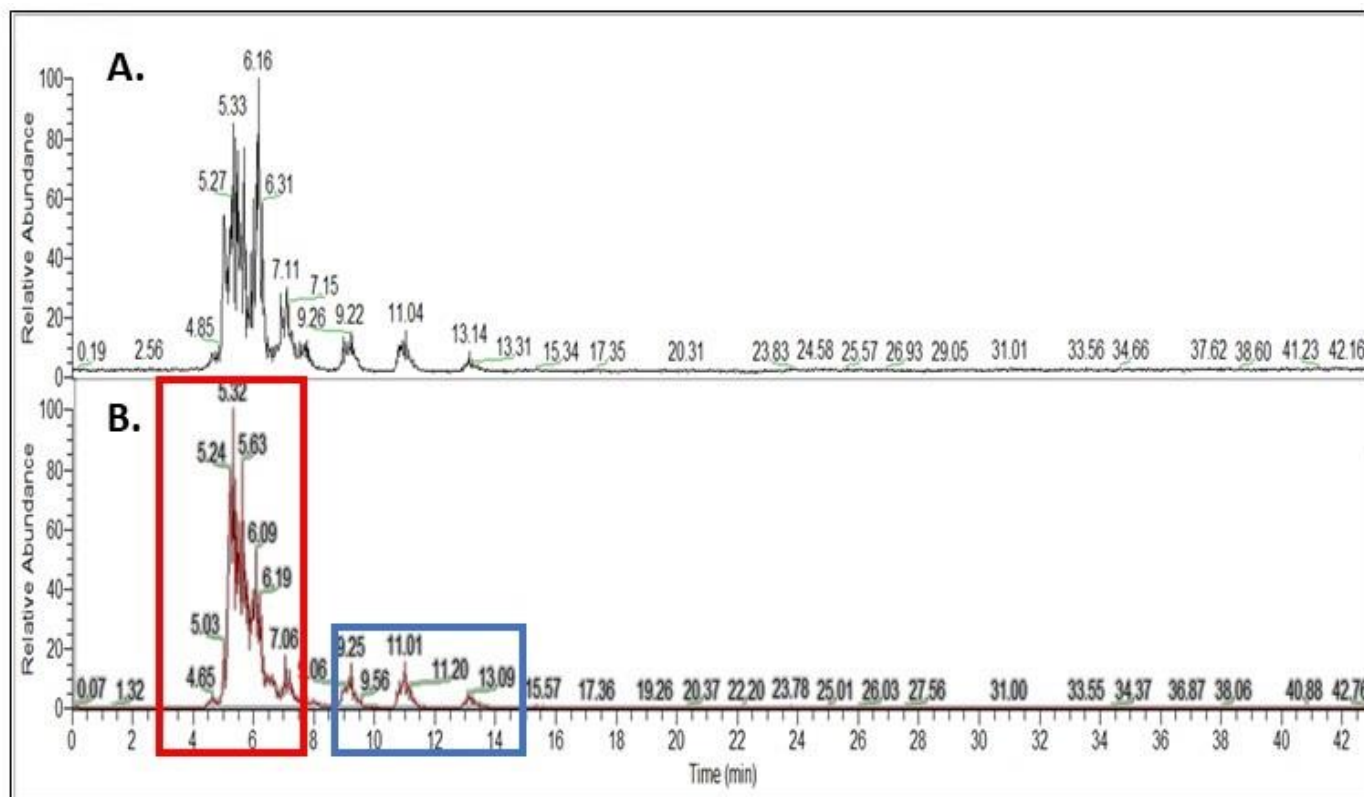


Figure 46 : Séparation de l'absolue de mimosa (*Acacia dealbata*) pour la recherche des triglycérides. A. le TIC en APCI négatif, B. le TIC en APCI positif. La zone rouge correspond aux composés volatils d'intérêts, lupéol, lupénone etc, et la zone bleue correspond à des triglycérides.

3.1.2 Sélection de la source d'ionisation

Sur la chaîne LC-MS, plusieurs sources d'ionisation sont disponibles au laboratoire : une source APCI et une source HESI. Il faut donc sélectionner la source

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

d'ionisation qui sera utilisée par la suite. Pour cela, le critère qui a été choisi est l'abondance de nos composés de référence, par la hauteur du pic lors de l'extraction en masse exacte du composé. En général, le rapport signal sur bruit est le critère choisi pour ces comparaisons cependant celui-ci est en général infini sur les Orbitraps, puisque le bruit est infinitésimalement faible.

Les abondances pour le lupéol et la lupénone, les acides palmitiques et linoléiques et les signaux du lupéol palmitate sont donnés dans le Tableau 4 pour l'absolue de mimosa. L'abondance des cinq composés de référence est plus élevée lors de l'utilisation de la source APCI que la source HESI. Ceci peut s'expliquer par le fait que la source APCI est plus sensible sur des composés dont la masse molaire est inférieure à 1000 g.mol^{-1} . La source APCI a donc été sélectionnée pour la suite de ce travail, puisqu'avec les traitements que subit la fleur de rose pour obtenir l'absolue, la supposition que peu de molécules avec une masse molaire supérieure à 1000 g.mol^{-1} soient présentes peut être formulée.

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

Tableau 4 : Hauteur des signaux de composés de l'absolue de mimosa (*Acacia dealbata*) en utilisant la source APCI ou HESI

Composé	Mode d'ionisation	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Hauteur du signal APCI	Hauteur du signal HESI
Lupéol	Positif	426,38601	7.3 E ⁶	5.0 E ⁵
Lupénone	Positif	424,37037	7.8 E ⁹	7.5 E ⁶
Acide palmitique	Négatif	256,24006	3.6 E ⁸	5.3 E ⁷
Acide linoléique	Négatif	280,24006	5.7 E ⁸	2.6 E ⁸
Lupéol palmitate	Positif	664,61558	2.3 E ⁶	7.1 E ⁵

3.1.3 Travail sur le gradient de séparation

En premier, le gradient de séparation de la recherche des triglycérides a été adapté. Le gradient débute par 0% de B pendant 2 minutes, puis le pourcentage de B augmente jusqu'à 10% en 20 minutes, puis monte jusqu'à 80% en 30 minutes maintenu 5 minutes, puis redescend à 0% en 5 minutes maintenu 5 minutes. Pour améliorer la séparation des pics coélus en début de séparation, entre 4 et 7 minutes, différentes compositions de l'éluant A ont été testées en mélangeant ACN et Eau. Ces différentes séparations sont montrées Figure 47 pour l'absolue de mimosa, et montrent que plus la teneur en eau augmente mieux les pics d'intérêt sont séparés. Il faut garder en mémoire que plus la séparation chromatographique permet d'avoir des pics avec une grande sélectivité meilleure sera l'ionisation des composés. Le mélange d'éluant A choisi par la suite est donc le mélange ACN/Eau à 75/25 en volume.

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

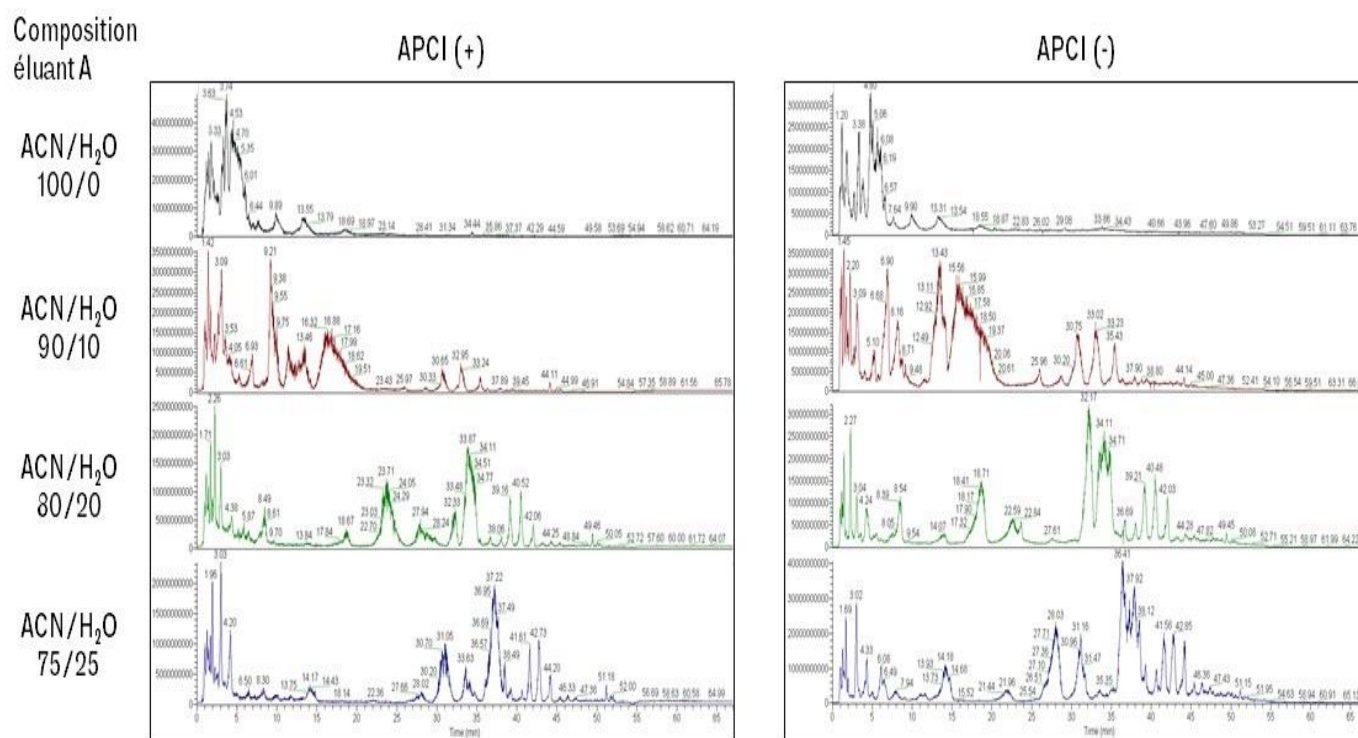


Figure 47 : Chromatogramme de l'absolue de mimosa (*Acacia dealbata*) pour les différentes compositions de l'éluant A pour un gradient de séparation identique

Un test a été effectué en allongeant la rampe de gradient lent. Le terme gradient lent est utilisé pour parler du passage de 0% de B à 10% de B dans un temps relativement long. La Figure 48 : Chromatogrammes de l'absolue de mimosa (*Acacia dealbata*) pour un gradient lent de 20 minutes (A. et C.) ou de 40 minutes (B. et D.), pour une ionisation en mode positif (A. et B.) et en mode négatif (C. et D.) montre les résultats en TIC pour l'absolue de mimosa. Ces chromatogrammes montrent que cette modification n'apporte pas de sélectivité et que les pics à la fin de chromatogramme sont moins intenses. Cette modification n'a pas été gardée pour la suite.

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

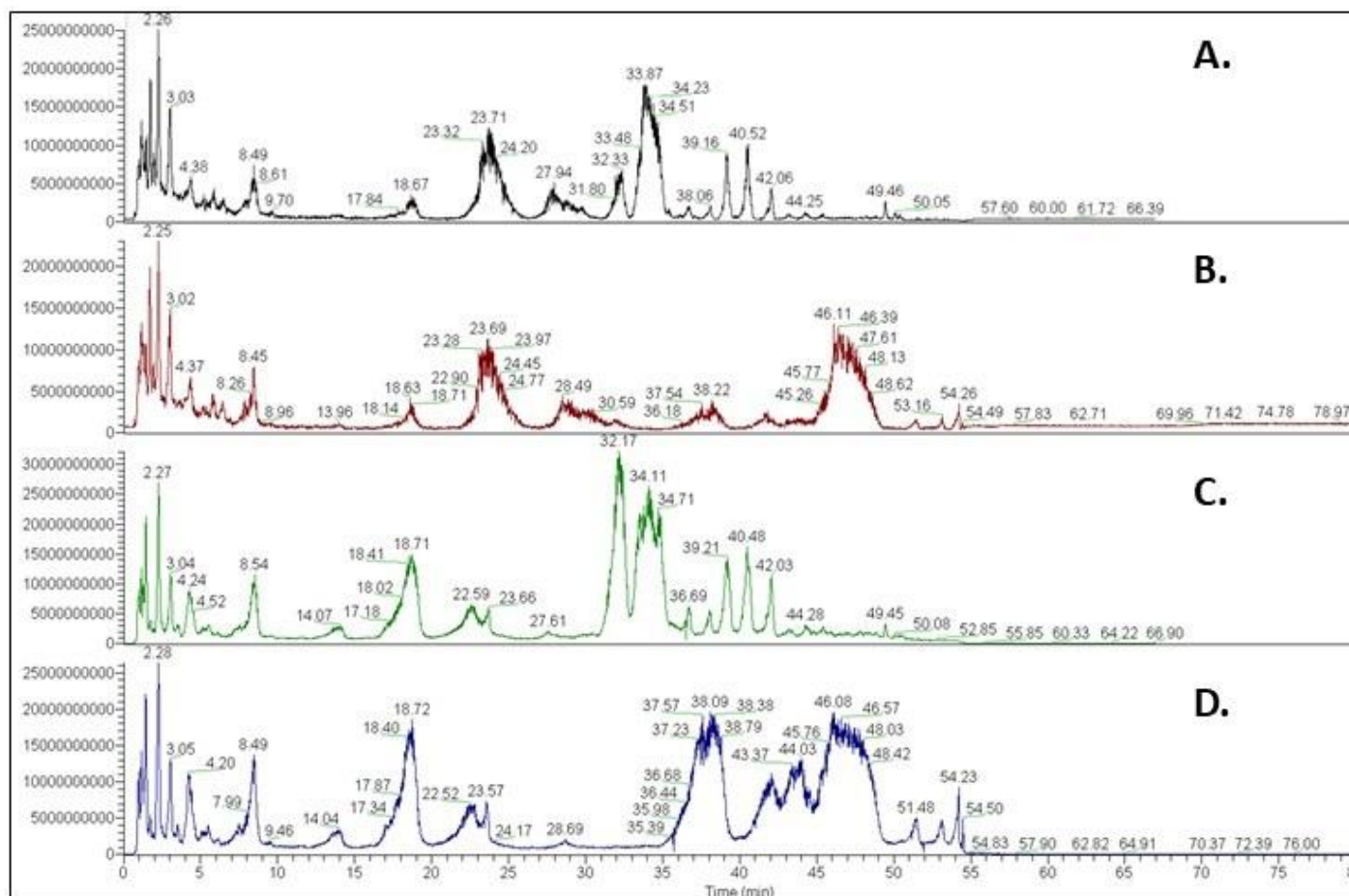


Figure 48 : Chromatogrammes de l'absolue de mimosa (*Acacia dealbata*) pour un gradient lent de 20 minutes (A. et C.) ou de 40 minutes (B. et D.), pour une ionisation en mode positif (A. et B.) et en mode négatif (C. et D.)

3.1.4 Choix de la colonne

Les précédents développements ont été effectués sur la colonne C18 de 15 cm. Deux autres colonnes de 15 cm ont été testées : une C4 et une PFP (perfluorophenyl). Les trois séparations sont présentées dans la Figure 49 : Chromatogramme de l'absolue de mimosa (*Acacia dealbata*) sur les colonnes C18, C4 et PFP. La colonne C4, par son greffage, est moins rétentive que la colonne C18, ce qui a pour conséquence de regrouper les pics vers le temps mort. Des composés de fin de séparation sur la colonne C18 aurait pu être détectés avec une sensibilité plus importante sur cette colonne C4, mais cela n'a pas été le cas. La colonne C4 n'est donc pas conservée pour la suite. La colonne PFP

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

est plus spécifique aux composés halogénés et polaires. La séparation sur cette colonne nous montre un regroupement de l'ensemble des composés, qui sont majoritairement détectés au début de cette séparation, entre la 1^{ère} et la 7^{ème} minute. La colonne PFP n'a donc pas été retenue pour la suite.

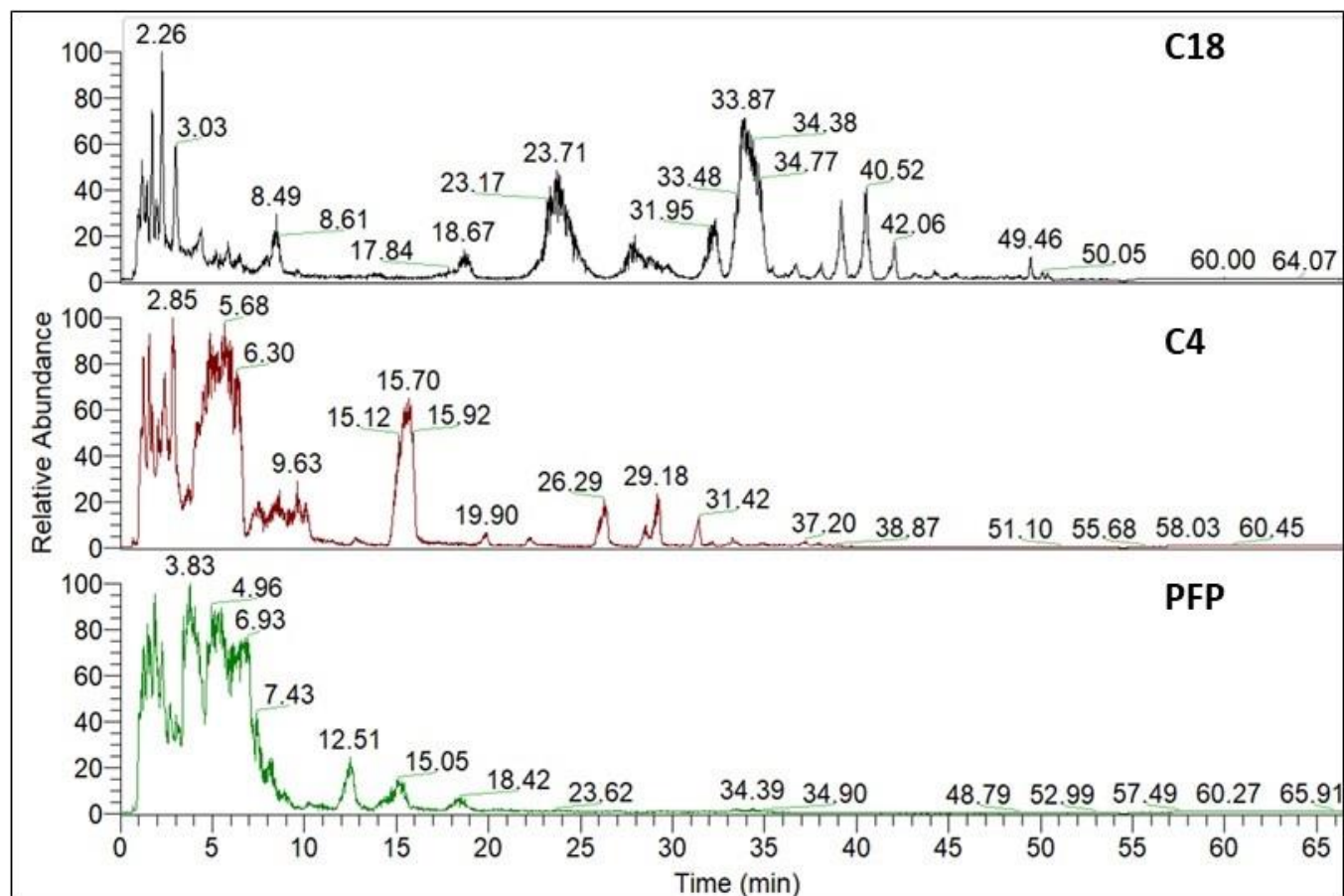


Figure 49 : Chromatogramme de l'absolue de mimosa (*Acacia dealbata*) sur les colonnes C18, C4 et PFP

Les colonnes C4 et PFP ne montrant pas de gain de résolution, la phase C18 a été retenue. Nous nous sommes ensuite interrogés sur les dimensions adéquates. En effet, une colonne plus longue peut permettre d'obtenir une séparation plus résolutive. Ainsi, des injections d'absolues d'acacias ont été effectuées sur une colonne HALO C18 (250 x 2.1mm, 2,7 μ m). Le gradient de séparation utilisé est une transposition de celui utilisé pour la colonne de 15 cm à celle de 25 cm. Il est obtenu par la formule de l'Équation 5.

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

Les séparations sur les colonnes de 15 et 25 cm, sont données Figure 50. Ces chromatogrammes montrent que, comme attendu, l'efficacité est plus importante sur la colonne de 25 cm que sur celle de 15 cm. La séparation sera donc réalisée sur cette colonne de 25 cm. L'absolue de rose est alors analysée avec cette méthode.

$$t_{25cm} = \frac{t_{15cm} \times V_{0\ 25cm}}{V_{0\ 15cm}}$$

Équation 5 : Adaptation des temps de transition du gradient, t le temps de transition, V_0 le volume mort de la colonne

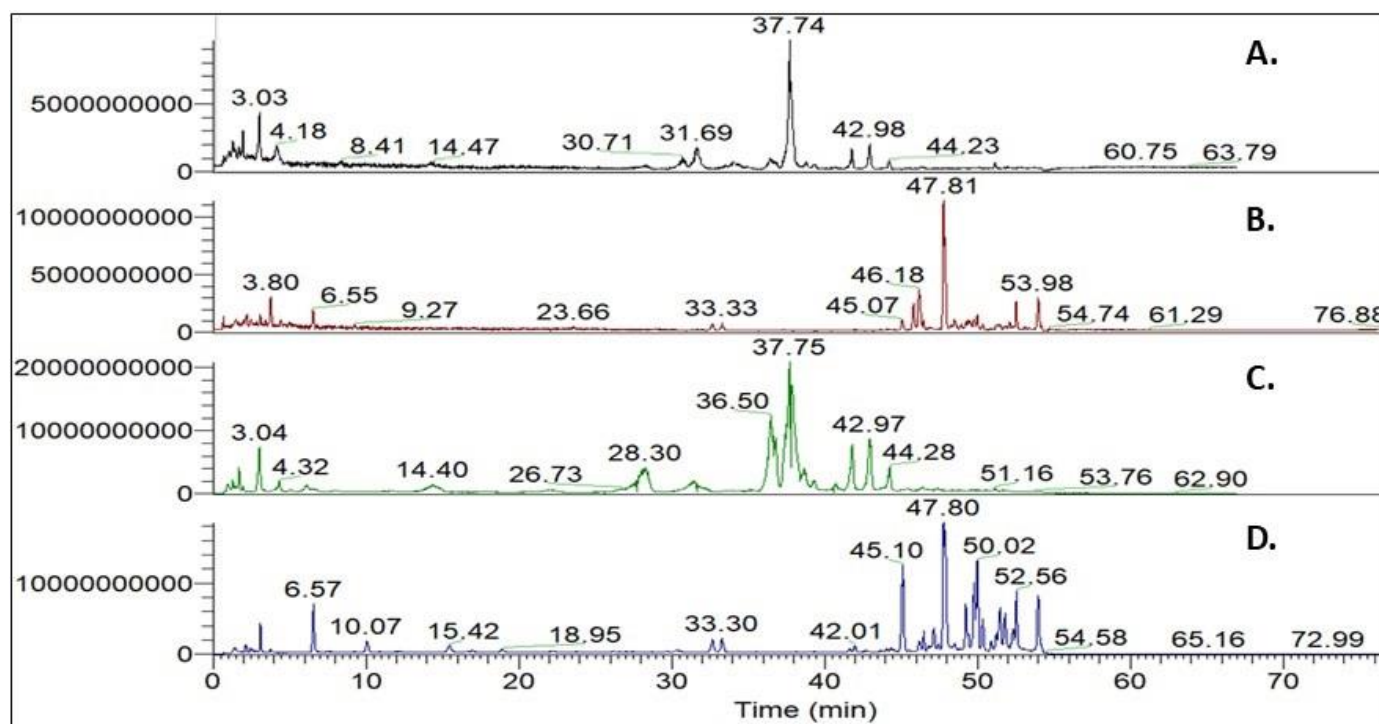


Figure 50 : Chromatogrammes de l'absolue de mimosa (*Acacia dealbata*) sur une colonne C18 de 15 cm (A. et C.) ou de 25 cm (B. et D.) avec une ionisation positive (A. et B.) et une ionisation négative (C. et D.)

La séparation sur cette colonne de 25 cm fait monter la pression à 880 bars, ce qui est proche de la pression limite de la chaîne LC utilisée, pour notre température de travail de 30°C. Si une colonne plus longue était utilisée, la température de la colonne devrait être augmentée.

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

3.1.5 Choix de la température de colonne

Augmenter la température de la colonne permet de réduire la pression du système. Pour déterminer l'influence de la température de colonne sur la pression du système, la pression maximale a été suivie pour 4 températures : 30, 40, 50 et 60 °C. La pression maximale pour chaque température est donnée dans le Tableau 5. La pression sur la colonne de 25 cm diminue alors de 880 bars à 30 °C à 550 bars à 60 °C. Cependant, des inversions de pics sur l'absolue de rose sont observées : les pics à 16,52 et 16,79 minutes à 30 °C sont identifiés à 9,70 et 9,0 minutes à 60 °C. Cette inversion de pics n'est pas surprenante, en augmentant la température de la colonne, la thermodynamique des composés est modifiée, et donc les sélectivités sont également modifiées. Les chromatogrammes pour les deux températures sont donnés Figure 51 et illustrent l'inversion de pics précédemment évoquée. De plus, les composés ont des temps de rétention plus faible à 60 °C qu'à 30 °C. Cette inversion peut conduire à développer de nouveau le gradient de séparation.

Tableau 5 : Pression maximale de la séparation en fonction de la température de la colonne

Température de la colonne (°C)	Pression maximale (bar)
30	877
40	816
50	661
60	552

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

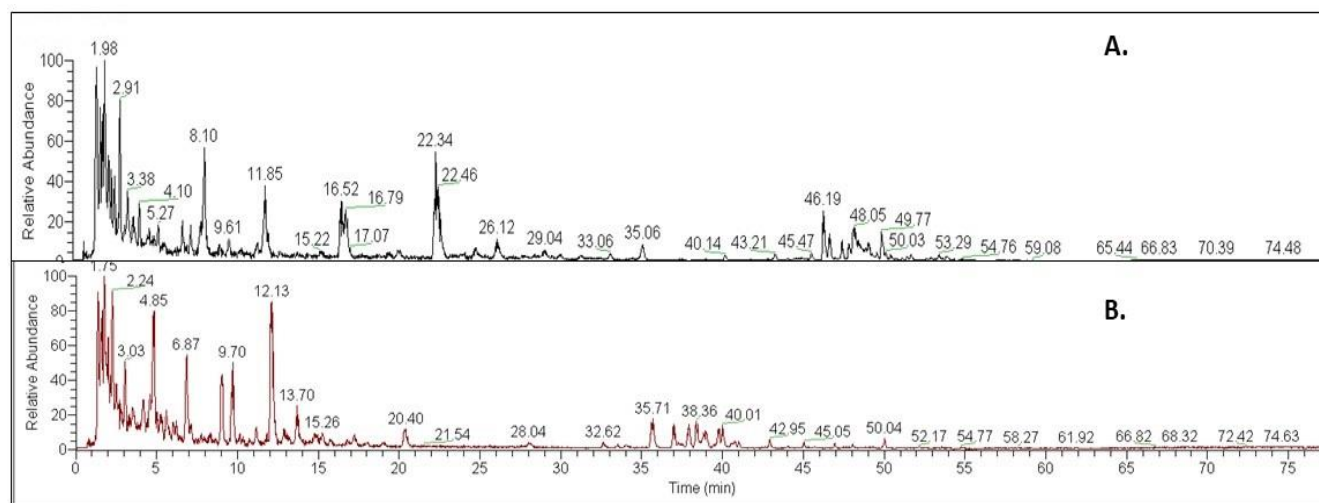


Figure 51 : Absolue de rose (*Rosa centifolia*) sur la colonne de 25 cm pour une température de colonne de A. 30 °C et B. 60 °C.

3.1.6 Conditions de séparation retenues

Pour la suite du travail, les conditions de séparation de la méthode chromatographique, appelée méthode inconnus non-volatils, sont une colonne C18 de 25 cm, 2,1 mm et 2,7 μm , chauffée à 30 °C, avec comme éluant A un mélange ACN/Eau à 75/25 en volume et comme éluant B de l'iPrOH. Le gradient de séparation commence à 0 % de B pendant 2,314 minutes, puis le pourcentage de B augmente jusqu'à 10% en 23,1 minutes puis jusqu'à 80% en 34,7 minutes maintenu pendant 5,8 minutes, avant de diminuer jusqu'à 0 % en 5,8 minutes maintenue pendant 5,8 minutes. Le débit de la séparation est fixé à 0,4 mL.min⁻¹. Les chromatogrammes en LC-MS des absolues de rose, *Rosa centifolia* et *Rosa damascena*, sont donnés Figure 52. Les différents chromatogrammes laissent penser que les composés non-volatils sont présent majoritairement après 35 minutes de séparation mais dans de faibles proportions.

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

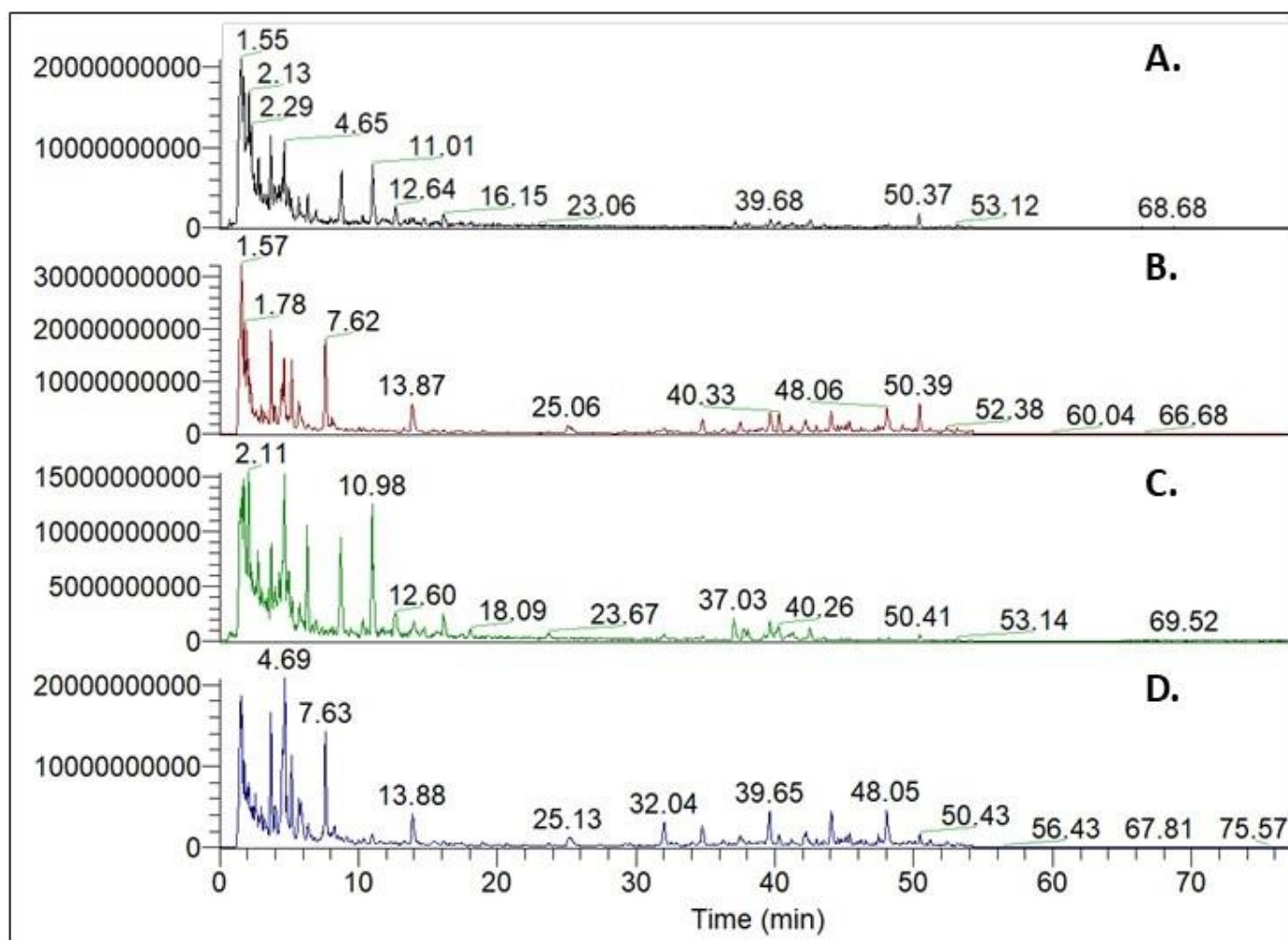


Figure 52 : Chromatogrammes de l'absolue de *Rosa centifolia* (A. et B.) et *Rosa damascena* (C. et D.) pour une ionisation en mode positif (A. et C.) et mode négatif (B. et D.)

3.2 Estimation de la fraction massique non-volatile

Le détecteur CAD est un détecteur considéré universel. Mais pour que la réponse soit constante, il est indispensable que la même composition d'éluant parvienne au détecteur à chaque instant. Notre méthode étant développée avec un gradient de solvant, le bon fonctionnement du CAD nécessite la présence d'un contre-gradient. Comme décrit dans le chapitre Matériels et Méthodes (Chapitre III-6), une deuxième pompe identique est nécessaire pour effectuer le contre-gradient. Pour que la réponse soit constante, il faut déterminer le temps de retard entre les deux pompes. Le temps de retard à appliquer au gradient inverse est déduit expérimentalement en déterminant la différence de volume

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

mort entre la détection par le CAD et la détection par l'Orbitrap. Avec notre méthode le temps de retard est de 1,3 minutes, ce qui veut dire que le gradient de séparation sur la pompe secondaire démarre avec 1,3 minutes de retard par rapport au gradient de séparation de la méthode inconnus non-volatils sur la pompe principale.

Pour ensuite déterminer la masse détectée par le CAD, un blanc système est injecté, puis 3 répétitions de l'étalon externe choisi (caféine à 10%), puis 3 répétitions de l'échantillon d'absolue de rose. La caféine a été choisie comme étalon car elle sert de molécule test lors de l'installation du détecteur CAD, et donc assure qu'un signal sera obtenu pour cette molécule. Le pourcentage de masse détectée par le CAD est déterminé en se basant sur l'aire des pics du chromatogramme en utilisant l'Équation 6. Par ce calcul, la part de la fraction non-volatile est estimée à environ 40-45 %. L'analyse GC-MS-FID indiquant que la fraction non-volatile est de 30%, nous en déduisons que la fraction commune est estimée à 10-15%. Les chromatogrammes LC-CAD des absolues de *Rosa centifolia* et *Rosa damascena* sont présentés Figure 53. Peu de différences sont observables entre les deux absolues de rose, à l'exception du pic à 50,28 minute qui est plus intense pour l'absolue de *Rosa centifolia*. La Figure 54 correspond aux chromatogrammes LC-MS et LC-CAD de l'absolue de *Rosa damascena*. Cela illustre que les composés qui semblaient être dans des proportions faibles (traces) par l'analyse LC-MS, sont en fait de l'ordre du pourcentage. L'analyse LC-CAD de ces absolues permet également de détecter des composés qui semblent être difficiles à ioniser en fin de séparation, au-delà de la 55^{ème} minute. Cependant les signaux en TIC sont une somme de tous les signaux et la vérification qu'un signal n'est pas observable par extraction en masse exacte est nécessaire.

$$Pm_{détectée} = \frac{m_{étalon\ externe} \times \frac{(A_{échantillon} - A_{blanc})}{A_{étalon\ externe}}}{m_{échantillon\ injecté}} \times 100$$

Équation 6 : Détermination du pourcentage massique détectée par le détecteur CAD, m correspond à la masse, A à l'aire, Pm au pourcentage massique

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

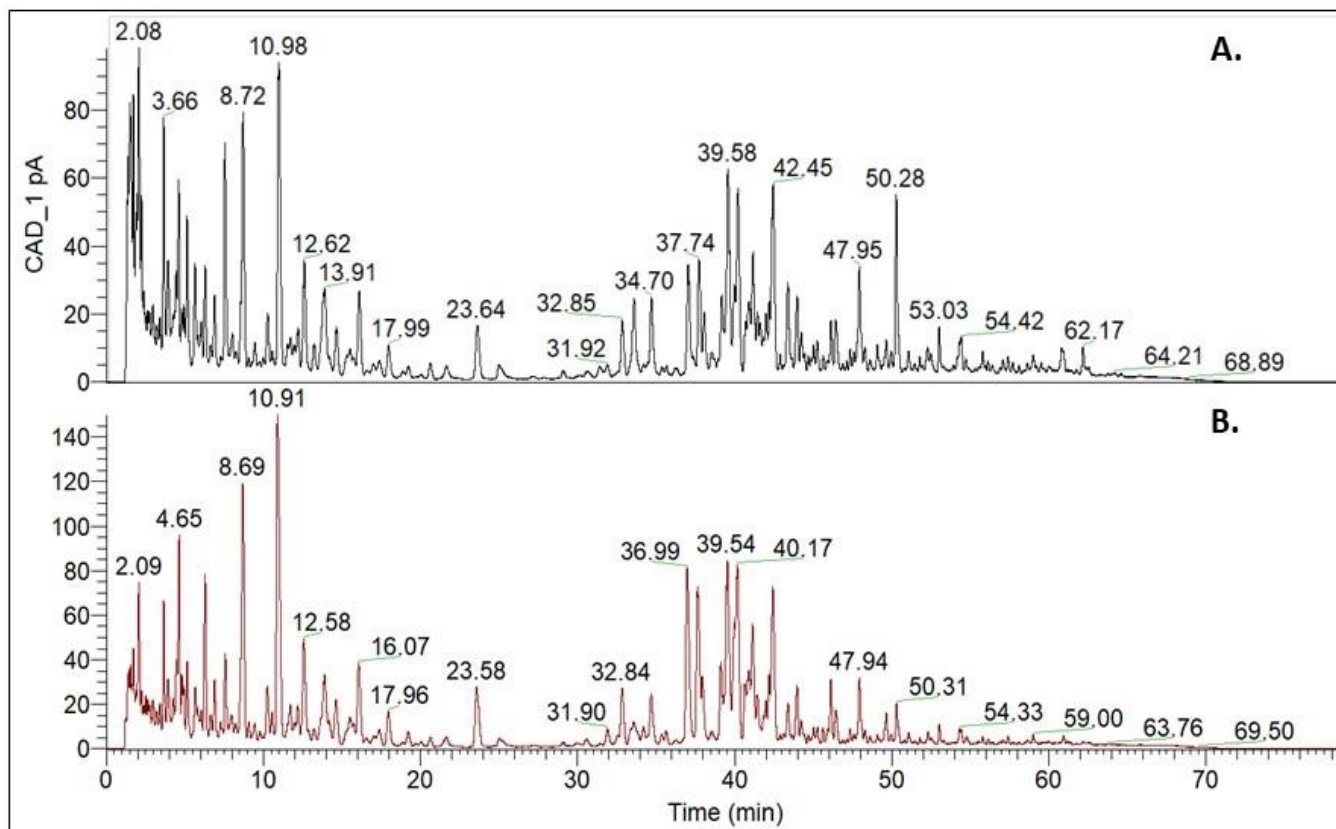


Figure 53 : Chromatogrammes LC-CAD des absolues de A. *Rosa centifolia* et B. *Rosa damascena*

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

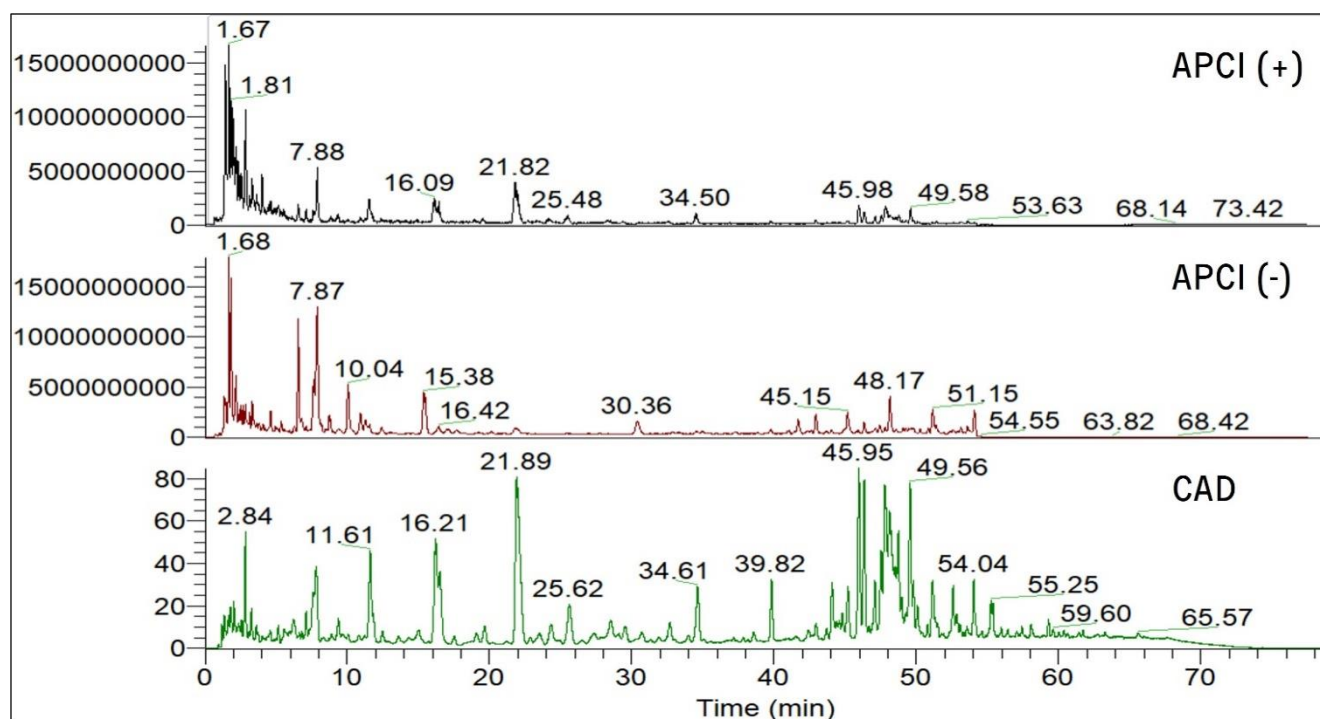


Figure 54 : Chromatogrammes LC-MS et LC-CAD de l'absolue de *Rosa damascena*

3.3 Référencement des nouveaux composés détectés

Pour identifier les composés, il faut tout d'abord faire un recoupement entre l'analyse LC-CAD et l'analyse LC-HRMS. En effet, la même chaîne LC est utilisée pour les deux détecteurs mais ceux-ci ne sont pas mis en série ou en dérivation et une analyse de chaque échantillon doit être effectuée pour chaque détecteur. Ainsi une concordance des temps de rétention entre l'analyse LC-CAD et l'analyse LC-MS est nécessaire. Pour cela, des injections d'un mélange d'acides gras saturés ont été réalisées sur les deux systèmes. Ce mélange d'acide gras est composé des acides gras saturés à chaîne carbonée paire allant de C8:0 à C22:0. Ces acides gras, peuvent servir pour cette séparation de série homologue pour attribuer des indices de rétention, comme pour les alcanes normaux en GC, et assigner les signaux CAD aux signaux MS correspondant. Les chromatogrammes LC-CAD et LC-MS du mélange d'acides gras sont montrés Figure 55.

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

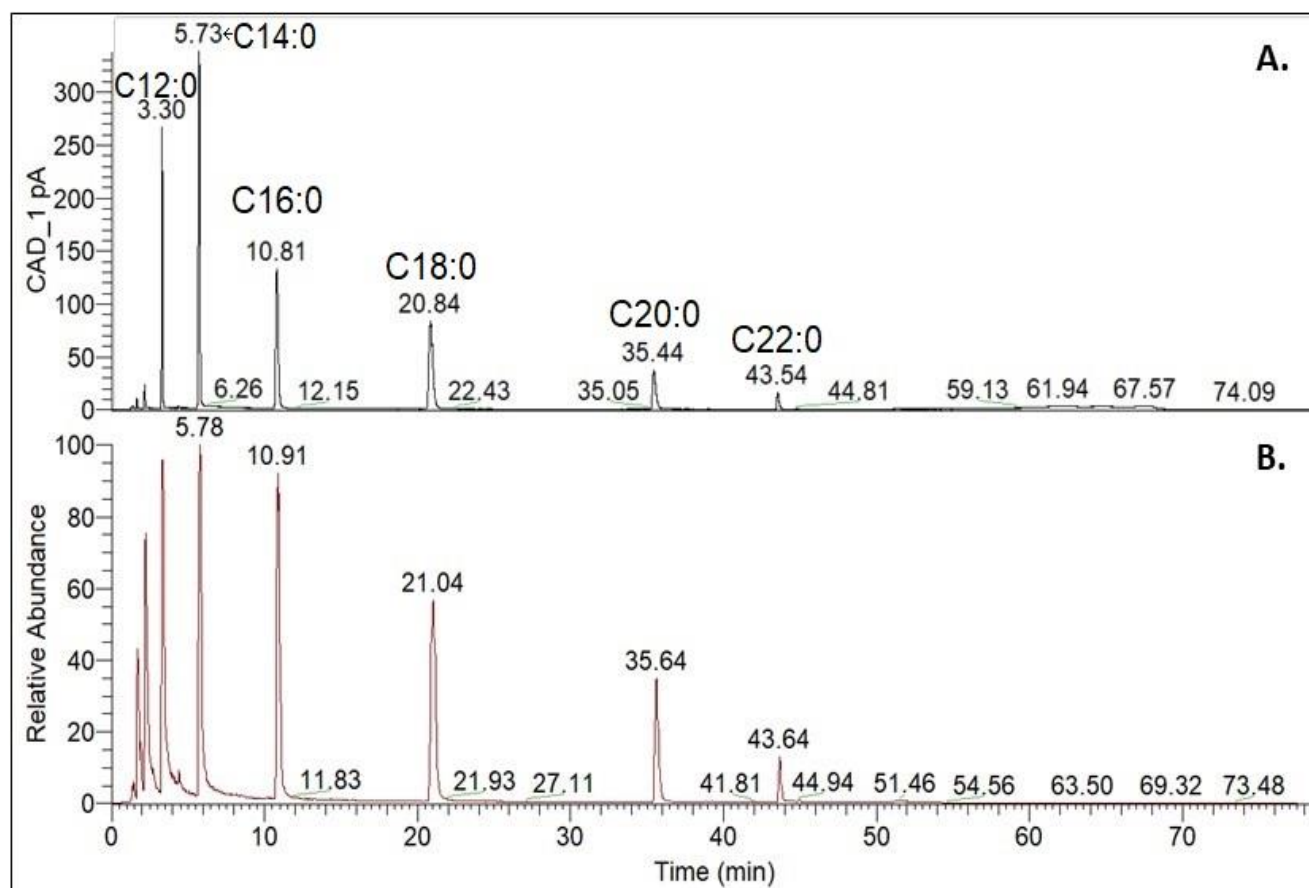


Figure 55 : Chromatogrammes du mélange d'acides gras saturés pour l'analyse A. LC-CAD et B. LC-MS

L'analyse LC-CAD (Figure 53) permet également de déterminer le nombre de pics détectés dans les absolues de rose, nombre qui s'élève à 247. Sur les 247 pics, certains sont des composés également détectés en GC et qu'il faut identifier. Ces composés sont des peu volatils, et leur temps de rétention peut être déterminée par l'extraction en masse exacte des composés inconnus dont il a été fait mention au Chapitre V (p.93). C'est la première fois, à notre connaissance, qu'un signal est donné pour la fraction non-volatile des absolues de *Rosa centifolia* et *Rosa damascena*. Il faut aussi remarquer que tous les pics détectés par LC-CAD ne semblent pas l'être sur les TICs en LC-MS (Figure 54). Une des hypothèses est que ces composés ne sont pas ionisés dans la source, ou trop faiblement ionisés et que l'analyseur de masse ne peut donc pas les détecter. Une explication complémentaire est que des hydrocarbures sont présents dans la fraction

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

volatile l'absolue de rose¹³⁴ et donc la présence d'hydrocarbures dans la fraction non-volatile peut être supposée. Or ces composés s'ionisent très mal avec la source APCI.

3.4 Identification des composés non-volatils référencés

Pour cette partie, les pics ayant les plus grandes intensités en LC-CAD ont été étudiés en priorité. Les spectres de masse des composés, appelés A, B, C et D, qui ont un temps de rétention respectifs de 8,72 (RI : 1518), 10,98 (RI : 1603), 42,45 (RI : 2170) et 50,28 (RI : 2366, extrapolé) minutes sont donnés Figure 56. Ces différents composés représentent 9,9% massique de la fraction non-volatile, soit 4,1% massique de l'absolue de rose. Une des difficultés en chromatographie liquide est que les spectres de masse sont dépendants de la composition de l'éluant. Même si des bibliothèques telles que MzCloud existent, elles ne permettent pas véritablement d'identifier ces composés. Seules des hypothèses sur la structure de ces composés peuvent être émises et sont rassemblés dans le Tableau 6. Ainsi pour le composé A (Figure 56A), l'ion moléculaire semble être 440 g.mol⁻¹ ce qui correspond à une formule brute C₃₀H₄₈O₂, avec un nombre d'insaturations de 7, et qui peut être un triterpène pentacyclique substitué avec deux fonctions hydroxy ou oxo ou une fonction acide carboxylique. Le composé B (Figure 56B) semble avoir une masse molaire de 442 g.mol⁻¹ correspondant à une formule brute C₃₀H₅₀O₂, avec un nombre d'insaturations de 6, ce qui peut également correspondre à un triterpène pentacyclique avec deux fonctions hydroxy ou oxo ou une fonction acide carboxylique. Pour le composé C (Figure 56C), sa formule brute semble être C₃₉H₆₆O₅, avec un nombre d'insaturations de 7, avec une masse molaire de 614 g.mol⁻¹, aucune hypothèse n'a pu être réalisée sur ce composé. Pour le composé D (Figure 56D), les signaux en APCI positif (spectre du haut) et négatif (spectre du bas) doivent provenir d'un même composé. Sa formule brute semble être C₄₂H₈₀O₆, avec un nombre d'insaturations de 3. Le signal APCI négatif permet d'observer le fragment caractéristique de l'acide myristique (fragment 227,20109) mais même en combinant avec les informations obtenues en APCI positive aucune hypothèse de structure n'a pu être formulée.

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

Tableau 6 : Informations sur les composés majoritaires de la fraction non-volatile des absolues de rose. * signifie que l'indice est estimé

Composé	Temps de rétention (min)	Indice de rétention	Masse exacte du fragment (g.mol ⁻¹)	Formule brute déduite	Δppm pour le fragment	Nombre d'insaturations	% CAD
A	8,72	1518	441,37140	C ₃₀ H ₄₈ O ₂	-2,96	7	2,50
B	10,98	1603	443,38730	C ₃₀ H ₅₀ O ₂	-2,39	6	3,40
C	42,45	2170	615,49716	C ₃₉ H ₆₆ O ₅	-1,85	7	2,35
D	50,28	2366*	681,60162	C ₄₂ H ₈₀ O ₆	-1,68	3	1,63

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

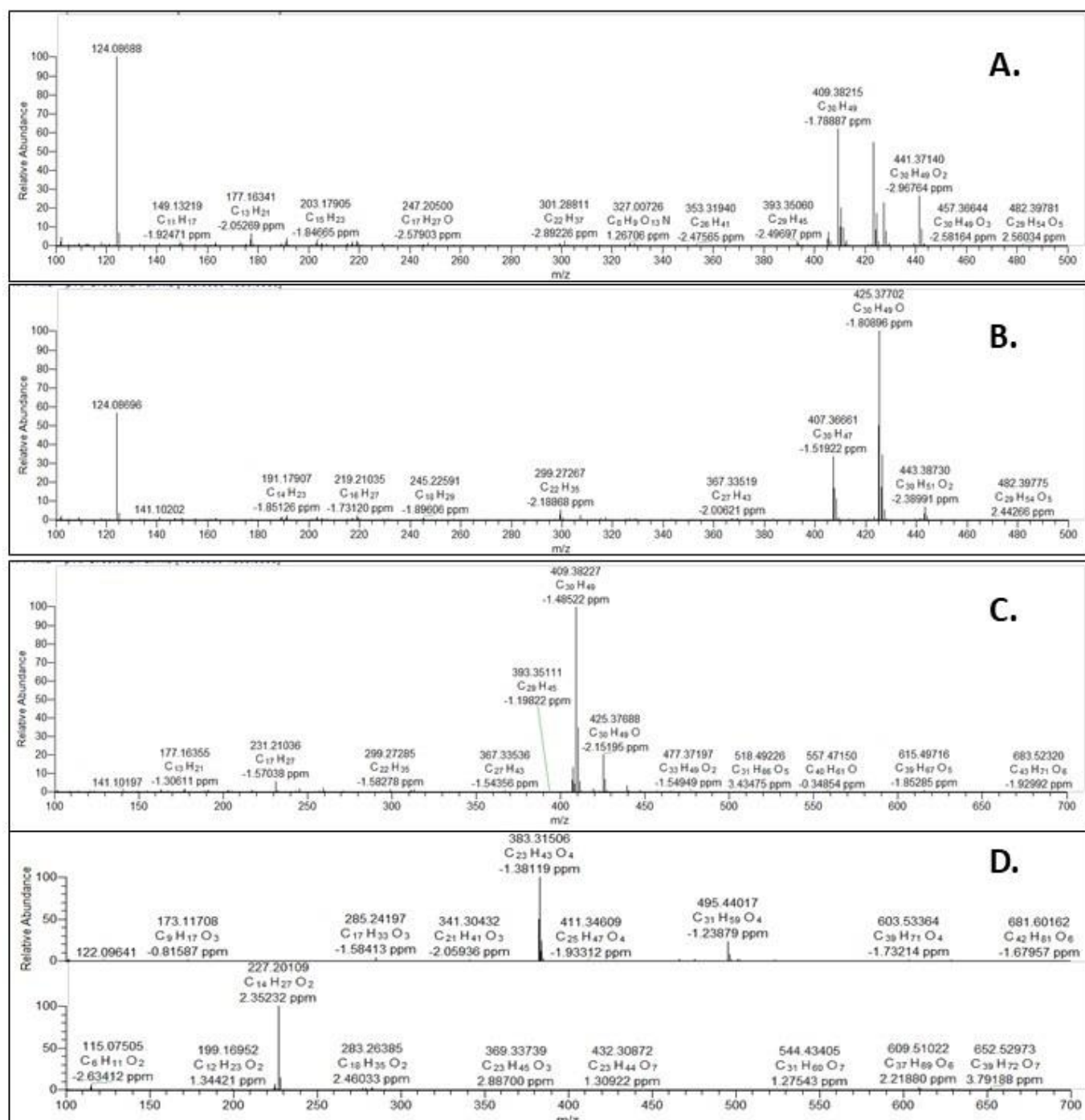


Figure 56 : Spectre de masse haute résolution des composés ayant un temps de rétention de A. 8,72 minutes en APCI (+), B. 10,98 minutes en APCI (+), C. 42,45 minutes en APCI (+) et D. 50,28 minutes en APCI (+ et -)

Les composés volatils évoqués dans le Chapitre V (p.93), n'ont pas été repérés sur ces chromatogrammes, cependant le tocophérol alpha semble être détecté à 44,59

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

minutes (RI : 2224). L'acide 12-oxo-phytodienoïque, identifié par Saint-Lary et al⁷⁰, semble avoir un temps de rétention proche du temps de volume mort, car il est de 1,70 minutes pour le standard et 1,68 minutes dans les absolues. Le bêta-carotène, identifié par Ulusoy et al¹⁴⁰, n'a pas été repéré pour notre séparation.

3.5 Travail complémentaire sur les triglycérides

Le développement de la méthode de séparation a été réalisée en se basant sur une méthode de séparation des triglycérides. Or peu de triglycérides semblent être présents dans l'absolue de rose¹²⁹. Cependant ces composés sont présents en plus grande concentration dans les absolues d'acacia utilisées pour développer la méthode inconnus non-volatils. Afin d'aider un opérateur à identifier le triglycéride étudié une macro Excel® a été développée. Cette macro Excel® permet d'obtenir des hypothèses d'identification de triglycéride. Cette macro prend en entrée l'ion en masse exacte du triglycéride en ionisation positive et propose une liste de combinaisons de trois d'acides gras qui peuvent correspondre à ce triglycéride avec une précision en masse de 100 ppm. Pour chaque combinaison, les ions formés par la perte d'un de ces acides sont également donnés par la macro, ce qui permet d'identifier l'hypothèse qui est la bonne en regardant les fragments du spectre de masse. Ainsi cette macro a permis d'identifier le triricinoléate de glycéryle dans l'absolue de mimosa, qui est diluée avec de l'huile de ricin pour rendre cette absolue plus simple à utiliser, pic à 47,8 minutes de la Figure 50B. Les détails de cette macro sont fournis dans l'annexe 8.

4 Conclusion

Le développement de la méthode de séparation permet d'obtenir des pics avec sélectivité et une efficacité telles que leurs spectres de masse sont exempts d'interférences et exploitables. Cette méthode appliquée à nos absolues de rose a permis de détecter près de 250 pics dans la fraction non-volatile de ces absolues. La correspondance entre les pics LC-MS et LC-CAD a pu être réalisée en utilisant un mélange d'acides gras saturés. L'utilisation de la haute résolution en masse a permis de proposer des hypothèses de famille chimique des composés les plus abondants de

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

l'analyse LC-CAD, grâce à la formule brute de ces composés déterminées par la masse exacte de l'ion moléculaire. Ces composés représentent 9,9% massique de la fraction non-volatile, soit 4,1% massique des absolues de rose. Cependant, seule des hypothèses sur ces composés ont pu être émises et aucune identification formelle n'a pu être validée.

La détection de composés par le détecteur CAD, qui semblent ne pas être détectés par l'analyseur de masse, sans doute parce qu'ils ne sont pas ionisés, montre la complémentarité des détecteurs universel et analyseur de masse. Cette complémentarité permet également d'obtenir toutes les informations sur un composé, c'est-à-dire son abondance dans la matière ainsi que ces informations spectrales. Le détecteur CAD montre également que des composés qui semblent avoir une abondance faible, de l'ordre de la trace, en masse peuvent représenter un pourcentage massique important de la matière, illustrant la grande disparité des facteurs de réponse en LC-MS

Une macro Excel® a été également développée au cours de ce travail. Cette macro permet de donner les hypothèses d'identification d'un triglycéride. Les détails de cette macro sont donnés en annexe 8.

Pour la suite, il faudra identifier les composés décrits et approfondir la recherche et l'identification des autres composés de la fraction non-volatile des absolues de rose. Cette méthodologie de couplage entre le détecteur CAD et un analyseur de masse haute résolution pourrait être utilisé pour d'autres matières premières naturelles de la parfumerie. Si cette méthode en phase inverse n'est pas suffisante pour identifier certains composés, une méthode de séparation en HILIC pourrait être développée pour permettre de séparer des composés analogues et peut-être identifier ces composés.

Chapitre VI : Etude de la fraction non-volatile des matières premières naturelles à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution

Conclusion générale

L'ensemble de ce travail a consisté à évaluer l'apport des analyseurs de masse haute résolution pour l'analyse des matières premières et des produits finis de l'industrie de la parfumerie. Cette étude a été structurée en trois chapitres : un chapitre a porté sur une étude des performances en analyse quantitative de deux types de spectromètres de masse haute résolution, la référence étant le simple quadripôle, et deux ont traité l'amélioration des connaissances d'ingrédients naturels. L'apport qualitatif est présenté dans les trois chapitres tandis que l'apport quantitatif est abordé uniquement dans l'étude comparative.

Ainsi, l'apport des analyseurs en masse haute-résolution a été démontré dans un premier temps pour l'analyse des allergènes de parfumerie. Sur l'aspect qualitatif, les analyseurs de masse haute résolution étudiés ont permis de résoudre environ la moitié des coélutions observées avec des analyseurs de masse basse résolution. Sur l'aspect quantitatif, les performances de la technologie Orbitrap ont montré qu'elle permet d'améliorer le dosage des allergènes difficiles à quantifier dans une majorité des parfums avec des analyseurs basse résolution. La technologie QTOF n'a pas permis de quantifier ces allergènes dans des conditions proches de la norme EN 16274⁹⁴. Il serait intéressant de regarder si un analyseur de masse haute résolution d'un autre fabricant ou de technologie différente conduirait aux mêmes conclusions.

En ce qui concerne l'élucidation des inconnus volatils dans des matières premières naturelles, les analyseurs de masse haute résolution ont permis d'identifier 19 composés qui n'avaient jamais été décrits comme appartenant à la fraction volatile des absolues de *Rosa centifolia* et *Rosa damascena*. Ces 19 esters représentent environ 2 % en masse de la fraction volatile, soit environ 1,5 % en masse de la composition totale d'une absolue de rose. En plus de ces esters, la famille chimique de 8 composés volatils a été déterminée à l'aide de ces analyseurs de masse haute résolution, ainsi que la formule brute de 5 autres composés volatils. Ces composés restent inconnus à ce jour, même si une structure candidate a été proposée pour l'un d'entre eux. L'identification de ces 13 composés augmenterait d'environ 3% massique la connaissance des composés

Conclusion générale

constituant l'absolue de rose. La recherche de composés inconnus volatils, en utilisant les analyseurs de masse haute résolution, a permis de rajouter 78 composés dans la bibliothèque interne du laboratoire de Chanel et d'identifier quatre composés inconnus dans d'autres matières premières (absolues de mimosa et cassie, vanille).

Ensuite, la complémentarité des détecteurs, universels et analyseurs de masse haute résolution, a été montrée. Environ 250 pics sont détectés par le détecteur CAD dans la fraction non-volatile de l'absolue de rose, et ce détecteur a montré que des composés qui ont de faibles réponses en spectrométrie de masse peuvent représenter plusieurs pourcents en masse de la fraction non-volatile. Les spectromètres de masse haute résolution ont permis d'identifier la famille chimique de quatre composés majoritaires de la fraction non-volatile. La méthodologie d'analyse développée pour la fraction non-volatile de matières premières, couplant le détecteur universel CAD et un analyseur en masse haute résolution, servira de base pour identifier par la suite des composés de la fraction non-volatile de matières premières et produits finis de l'industrie de la parfumerie.

De mon point de vue, les analyseurs de masse haute résolution permettent de s'affranchir d'effets matrice et apportent une solution à des problèmes analytiques qui ne peuvent être résolus par des analyseurs de masse basse résolution. Cependant les analyseurs de masse haute résolution ne permettent pas de résoudre tous les problèmes. En effet, l'aspect chromatographique en amont de ces analyseurs n'est surtout pas à négliger puisque travailler sur la séparation chromatographie peut permettre de résoudre des coélutions et donc d'accéder à des spectres de masse libres de toute interférence. Pour le domaine de la parfumerie, il a été montré que ces analyseurs de masse haute résolution permettent de solutionner une partie des problématiques analytiques du domaine, notamment celles relatives à la quantification des allergènes étiquetables ainsi que de contribuer à l'amélioration des connaissances des matières premières. Ces analyseurs de masse haute résolution peuvent, à mon avis, aider à résoudre d'autres problématiques analytiques de la parfumerie telles que l'analyse de composés réglementés naturellement présents (furocoumarines, ...) ou provenant de procédés de transformation (phtalates, pesticides, HAP ...). Il ne serait pas étonnant qu'à l'avenir des analyses de routine, de contrôle qualité, soit réalisées avec des analyseurs de masse

Conclusion générale

haute résolution pour peu que leur tarif se démocratise, comme cela a été le cas pour le triple quadripôle par exemple.

La partie logiciel lié aux analyseurs de masse haute résolution n'a pas été abordée dans ce manuscrit et pourra faire l'objet de développements ultérieurs. En effet, avec ces analyseurs, la déconvolution est un aspect très important. Ainsi plus le logiciel de retraitement est performant pour traiter le signal, c'est-à-dire l'algorithme de calcul utilisé et la façon dont l'algorithme prend les informations, plus la discrimination des pics sera facilitée. En dehors des logiciels de retraitement fournis avec les analyseurs de masse, tels que TraceFinder et MassHunter, il existe également des logiciels de recherche de structure de composés, tel que MassFrontier, mais qui ne sont pas fournis par défaut avec ces analyseurs et peuvent constituer un coût supplémentaire non négligeable.

La comparaison entre la GC-HRMS et la GCxGC a été initiée au cours de ce travail (faute de temps) mais mériterait un véritable approfondissement. Ainsi, pour l'instant, seuls des résultats qualitatifs ont pu être obtenus. Pour pouvoir comparer les deux technologies, une évaluation quantitative s'appuyant sur des profils d'exactitudes devra être réalisée sur les deux types d'appareillage pour une même problématique analytique, par exemple la quantification des allergènes. A mon avis, ces deux technologies sont complémentaires et en les combinant, il devrait être possible d'obtenir l'ensemble des informations souhaitées. Une combinaison des deux technologies, GCxGC et HRMS, présenterait tous les avantages cependant la mise en œuvre de ce couplage n'est pas triviale.

Conclusion générale

Références bibliographiques

1. Statista. Valeur du marché mondial du parfum de 2013 à 2025. Published 2020.
<https://fr.statista.com/statistiques/505163/parfums-valeur-marche-mondial/>
2. Statista. Valeur du marché des arômes et parfums (AFF) au niveau mondial en 2018, par segment de marché. Published 2019.
<https://fr.statista.com/statistiques/974077/valeur-marche-aromes-parfums-par-segment-monde/>
3. Statista. Valeur de la production d'articles de parfumerie et d'hygiène en France entre 2008 et 2016. Published 2019.
<https://fr.statista.com/statistiques/613249/parfums-articles-toilette-valeur-production-france/>
4. De Feydeau E. *Les Parfums : Histoire, Anthologie, Dictionnaire*. Robert Laffont; 2011.
5. Briot E. *La Chimie Des Éléances : La Parfumerie Parisienne Au XIX e Siècle , Naissance d ' Une Industrie Du Luxe Position de Thèse LA CHIMIE DES ELEGANCES : La Parfumerie Parisienne*. CNAM; 2015.
6. Berthoud F. *Parfums et Cosmétiques Une Industrie Du Rêve et de La Beauté*. Editions d'Assalit; 2005.
7. Afnor B. NF EN 15662 Multiméthode de détermination des résidus de pesticides par analyse CG et CL après extraction/partition avec de l'acétonitrile et purification par SPE dispersive — Méthode modulaire QuEChERS.
8. AFNOR T. NF ISO 11021 Huiles essentielles - Détermination de la teneur en eau. *Recueil de normes huiles essentielles*. Published online 1982.
9. AFNOR T. NF ISO 11024-1 Huiles essentielles - Directives générales concernant les profils chromatographiques Partie 1: Élaboration des profils

Références bibliographiques

- chromatographiques pour la présentation dans les normes E. *Recueil de normes huiles essentielles*. Published online 1999.
10. AFNOR T. NF ISO 279 Huiles essentielles - Détermination de la densité relative à 20 ° C Méthode de référence. *Recueil de normes huiles essentielles*. Published online 1999.
 11. AFNOR T. NF ISO 592 Huiles essentielles -Détermination du pouvoir rotatoire. *Recueil de normes huiles essentielles*. Published online 1999.
 12. AFNOR T. NF ISO 280 Huiles essentielles -Détermination de l ' indice de réfraction. *Recueil de normes huiles essentielles*. Published online 1999.
 13. AFNOR T. NF ISO 1242 Huiles essentielles - Détermination de l'indice d'acide. *Recueil de normes huiles essentielles*. Published online 1999.
 14. AFNOR T. NF ISO 709 Huile essentielles - Détermination de l'indice d'ester. *Recueil de normes huiles essentielles*. 2002;33(0).
 15. AFNOR T. NF ISO 1241 Huiles essentielles Détermination de l'indice d'ester, avant et après acétylation, et évaluation des teneurs en alcools libres et en alcools totaux. *Recueil de normes huiles essentielles*. Published online 1997.
 16. ASTM D 3792 – 99. Standard Test Method for Water Content of Coatings by Direct Injection Into a Gas. ASTM. 1999;(Reapproved):3-6. doi:10.1520/D3792-05R09.2
 17. Commission Européenne. Règlement (UE) N° 835/2011 de la commission du 19 août 2011 modifiant le règlement (CE) n° 1831/2003 en ce qui concerne les teneurs maximales pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les denrées alimentaires. *Journal officiel de l'Union européenne du 20/08/2011 (JO L 215/4)*. 2011;(2008):5 p.
 18. IFRA. Analytical method to quantify 57 suspected allergens (and isomers) in ready to inject fragrance materials by gas chromatography and mass spectrometry. Published online 2016:1-88.

Références bibliographiques

19. Cicchetti E. *Développement de Méthodes d'analyse Pour l'étude de La Qualité Des Matières Premières de Parfumerie et d'arômes*. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier; 2017.
20. Scheme R, IFRA. IFRA Analytical Method: Determination of the Peroxide Value. *International Fragrance Association Report*. 2019;October 17:1-5.
21. Ducauze C, Baillet-guffroy A, Bui TX, Et C, Une VD, Analyse MD. CHOIX ET VALIDATION D'UNE METHODE D'ANALYSE. In: ; :1-30.
22. Prosen H, Kocar D. Different sample preparation methods combined with LC – MS / MS and LC – UV for determination of some furocoumarin compounds in products containing citruses. *Flavour and Fragrance Journal*. Published online 2008. doi:10.1002/ffj
23. Miralles P, Chisvert A, Alonso MJ, Hernandorena S, Salvador A. Determination of free formaldehyde in cosmetics containing formaldehyde-releasing preservatives by reversed-phase dispersive liquid–liquid microextraction and liquid chromatography with post-column derivatization. *Journal of Chromatography A*. 2018;1543:34-39. doi:10.1016/j.chroma.2018.02.031
24. Daoud B, Daoudy AD, Al-Khayat MA, Al-Mardini MA, Karabet F. A robust static headspace GC-FID method to detect and quantify formaldehyde impurity in pharmaceutical excipients. Published online 2014:1-11.
25. European Standards (EN). *EN 16274-2012 Methods for Analysis of Allergens. Quantification of Suspected Fragrance Allergens in Consumer Products. Step 1: GC Analysis of Ready-to-Inject Sample.*; 2012.
26. Ellison SLR, Thompson M. Standard additions: Myth and reality. *Analyst*. 2008;133(8):992-997. doi:10.1039/b717660k
27. López-Noguerol M, Chisvert A, Salvador A. Determination of atranol and chloroatranol in perfumes using simultaneous derivatization and dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2014;826:28-34. doi:10.1016/j.aca.2014.03.042

Références bibliographiques

28. Allibe-Signorini N, Berard S. Intérêt d'un logiciel de déconvolution (AMDIS) et d'une détection SIM/SCAN pour le screening toxicologique par CPG-SM. *Annales de Toxicologie Analytique*. 2008;20(2):57-65.
29. Thomson JJ. Discovery of electron. *Phil Mag*. 1897;44.
30. Aston FW. A positive Ray Spectrograph. *Phyl Mag*. 1919;38:707-715.
31. de Hoffmann E, Stroobant V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*.; 2006. doi:10.5860/choice.45-4389
32. Griffiths J. A brief history of mass spectrometry. *AnalChem*. 2008;80:5678-5683. doi:10.1002/9781119377368.ch2
33. Ragunathan N, Krock KA, Klawun C, Sasaki TA, Wilkins CL. Gas chromatography with spectroscopic detectors. *Journal of Chromatography A*. 1999;856:349-397.
34. Eiceman GA. Instrumentation of Gas Chromatography. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. ; 2000:10671-10679.
35. Bruins AP. Mass spectrometry with ion sources operating at atmospheric pressure. *Mass Spectrometry Reviews*. 1991;10:53-77.
36. Sasaki TA, Wilkins CL. Gas chromatography with Fourier transform infrared and mass spectral detection. *Journal of Chromatography A*. 1999;842:341-349.
37. Niessen WMA. State-of-the-art in liquid chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1999;856:179-197.
38. Niessen WMA. Advances in instrumentation in liquid chromatography – mass spectrometry and related liquid-introduction techniques. *Journal of Chromatography A*. 1998;794:407-435.
39. Niesses W. Liquid Chromatography- Mass spectrometry. *American Society for Mass Spectrometry*. 2007;18:1135-1136. doi:10.1016/j.jasms.2007.03.007
40. Holčapek M, Jirásko R, Lísa M. Recent developments in liquid chromatography – mass spectrometry and related techniques. *Journal of Chromatography*. 2012;1259:3-15. doi:10.1016/j.chroma.2012.08.072

Références bibliographiques

41. Belosta V. Identification des Composés Organiques par Spectrométrie de Masse. Published online 2005.
42. Paul VW, Steinwedel H. Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 1953;A(8):448-450.
43. Dawson PH. Quadrupole mass analyzers : Performance , design and some recent applications. *Mass Spectrometry Reviews*. 1986;5:1-37.
44. Campana JE. Elementary Theory of The Quadrupole Mass Filter. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*. 1980;33:101-117.
45. Miller PE, Denton MB. The Quadrupole Mass Filter : Basic Operating Concepts. *Journal of Chemical Education*. 1986;63(7):617-622.
46. Brimacombe C, Corless RM, Zamir M. Computation and Mathieu functions: A Historical Perspective. Published online 2020.
47. Stephens WE. A Pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion. *Proceedings of the American Physical Society MINUTES OF THE SPRING MEETING AT CAMBRIDGE, APRIL 25—27, 1946*. Published online 1946:691.
48. Wiley WC, McLaren IH. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*. 1955;26(12):1150-1157. doi:10.1063/1.1715212
49. Giocastro B. *Optimization , Evaluation and Use of Advanced Gas Chromatography-Mass Spectrometry Methods within the Context of Food Analysis*. Università degli Studi di Messina; 2020.
50. *High-Resolution Mass Spectrometry.*; 2021.
51. Xian F, Hendrickson CL, Marshall AG. High Resolution Mass Spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*. 2012;34:162-176. doi:10.1002/mas.21627
52. Mamyrin B, Karataev V, Shmikk D, Zagulin V. The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1973;37(1):45.
53. Makarov A. Mass Spectrometer. Published online 1999.

Références bibliographiques

54. Makarov A. Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: a High Performance Technique of mass Spectrometry. *AnalChem*. 2000;72:1156-1162.
55. Hardman M, Makarov AA. Interfacing the Orbitrap Mass Analyzer to an Electrospray Ion Source. *Analytical Chemistry*. 2003;75(7):1699-1705.
56. Hu Q, Noll RJ, Li H, Makarov A, Hardman M, Graham Cooks R. The Orbitrap: a new mass spectrometer. *J Mass Spectrom*. 2005;40(4):430-443. doi:10.1002/jms.856
57. Makarov A, Scigelova M. Coupling liquid chromatography to Orbitrap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2010;1217(25):3938-3945. doi:10.1016/j.chroma.2010.02.022
58. Peterson AC, Mcalister GC, Quarmby ST, Griep-raming J, Coon JJ. Development and Characterization of a GC-Enabled QLT-Orbitrap for High-Resolution and High-Mass Accuracy GC / MS. *AnalChem*. 2010;82(20):8618-8628.
59. Peterson AC, Hauschild J peter, Quarmby ST, et al. Development of a GC/Quadrupole-Orbitrap Mass Spectrometer, Part I: Design and Characterization. *Analytical Chemistry*. 2014;86:10036-10043.
60. Peterson AC, Balloon AJ, Westphall MS, Coon JJ. Development of a GC/Quadrupole-Orbitrap Mass Spectrometer, Part II: New Approaches for Discovery Metabolomics. *Analytical Chemistry*. 2014;86:10044-10051.
61. Bristow AWT. ACCURATE MASS MEASUREMENT FOR THE DETERMINATION OF ELEMENTAL FORMULA — A TUTORIAL. *Mass Spectrometry Letters*. 2006;25:99-111. doi:10.1002/mas.20058
62. Kalogiouri NP, Aalizadeh R, Dasenaki ME, Thomaidis NS. Application of High Resolution Mass Spectrometric methods coupled with chemometric techniques in olive oil authenticity studies - A review. *Analytica Chimica Acta*. 2020;1134:150-173. doi:10.1016/j.aca.2020.07.029
63. Gavage M, Delahaut P, Gillard N. Suitability of high-resolution mass spectrometry for routine analysis of small molecules in food, feed and water for safety and authenticity purposes: A review. *Foods*. 2021;10(3). doi:10.3390/foods10030601

Références bibliographiques

64. Gómez-Ramos MM, Ferrer C, Malato O, Agüera A, Fernández-Alba AR. Liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry for pesticide residue analysis in fruit and vegetables: Screening and quantitative studies. *Journal of Chromatography A*. 2013;1287:24-37. doi:10.1016/j.chroma.2013.02.065
65. Maurer HH. What is the future of (ultra) high performance liquid chromatography coupled to low and high resolution mass spectrometry for toxicological drug screening ? *Journal of Chromatography A*. 2013;1292:19-24. doi:10.1016/j.chroma.2012.08.069
66. Rubert J, Zachariasova M, Hajslova J. Advances in high-resolution mass spectrometry based on metabolomics studies for food – a review. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*. 2015;32(10):1685-1708.
67. Forcisi S, Moritz F, Kanawati B, Tziotis D, Lehmann R, Schmitt-kopplin P. Liquid chromatography – mass spectrometry in metabolomics research : Mass analyzers in ultra high pressure liquid chromatography coupling. *Journal of Chromatography A*. 2013;1292:51-65. doi:10.1016/j.chroma.2013.04.017
68. Saint-Lary L. *Évaluation de l'approche Métabolomique Pour l'authentification Des Extraits Naturels Utilisés Dans Le Secteur Arômes et Parfums*. 2015.
69. Saint-Lary L, Roy C, Paris JP, et al. Volatile Compounds of Viola odorata Absolutes: Identification of Odorant Active Markers to Distinguish Plants Originating from France and Egypt. *Chemistry & Biodiversity*. 2014;11(6):843-860. doi:10.1002/cbdv.201300387
70. Saint-Lary L, Roy C, Paris JP, Martin JF, Thomas OP, Fernandez X. Metabolomics as a tool for the authentication of rose extracts used in flavour and fragrance area. *Metabolomics*. 2016;12(3). doi:10.1007/s11306-016-0963-3
71. European Union. DIRECTIVE 2003/15/EC. *Journal officiel de l'Union européenne*. Published online 2003:26-35.
72. European Union. *Regulation (EC) N°1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on Cosmetic Products*. Vol N°1223.; 2009.

Références bibliographiques

73. Scientific Committee Consumer Safety (SCCS). *1459/11 Opinion on Fragrance Allergens in Cosmetic Products - 15th Plenary Meeting.*; 2012.
74. Lamas JP, Sanchez-Prado L, Garcia-Jares C, Llompарт M. Determination of fragrance allergens in indoor air by active sampling followed by ultrasound-assisted solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2010;1217(12):1882-1890. doi:10.1016/j.chroma.2010.01.055
75. Lamas JP, Sanchez-Prado L, Garcia-Jares C, Lores M, Llompарт M. Development of a solid phase dispersion-pressurized liquid extraction method for the analysis of suspected fragrance allergens in leave-on cosmetics. *Journal of Chromatography A*. 2010;1217(52):8087-8094. doi:10.1016/j.chroma.2010.10.120
76. Del Nogal Sanchez M, Perez-Pavon JL, Moreno Cordero B. Determination of suspected allergens in cosmetic products by headspace-programmed temperature vaporization-fast gas chromatography-quadrupole mass spectrometry (extrait). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2010;397:2579-2591. doi:10.1007/s00216-010-3803-8
77. Masuck I, Ã AL. Estimation of dermal and oral exposure of children to scented toys : Analysis of the migration of fragrance allergens by dynamic headspace GC – MS. *JSepSci*. Published online 2011:2686-2696. doi:10.1002/jssc.201100360
78. Desmedt B, Canfyn M, Pype M, et al. HS-GC-MS method for the analysis of fragrance allergens in complex cosmetic matrices. *Talanta*. 2014;131:444-451. doi:10.1016/j.talanta.2014.08.006
79. David F, Devos C, Sandra P. Method selection for the determination of suspected allergens in essential oils, flavour, fragrances and cosmetics. *LCGC*. Published online 2006.
80. Debonneville C, Chaintreau A. Online clean-up of volatile compounds in complex matrices for GC-MS quantification: testing with fragranced consumer products. *Flavour and Fragrance Journal*. 2014;29(5):267-276. doi:10.1002/ffj.3198

Références bibliographiques

81. Li M, Li R. Optimization of headspace for GC-MS analysis of fragrance allergens in wooden children ' s products using response surface methodology. 2019;(October 2018):26-37. doi:10.1002/sscp.201800125
82. MARKES International. Near-real-time profiling of fragrance components and potential allergens released from an air freshener using TD–GC/TOF MS Application note. *Markes application note*. 2013;44(0):1-5.
83. Masuck I, Hutzler C, Luch A. Investigations on the emission of fragrance allergens from scented toys by means of headspace solid-phase microextraction gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2010;1217(18):3136-3143. doi:10.1016/j.chroma.2010.02.072
84. Luan W, Sandy C, Szelewski M. Determination of Allergens in Fragrance Products Using Agilent Deconvolution Reporting Software. *Agilent Technologies Publication*. 2008;5989-8724E.
85. Lamas JP, Sanchez-Prado L, Garcia-Jares C, Llompart M. Solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry deteremination of fragrance allergens in baby bathwater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009;394(5):1399-1411. doi:10.1007/s00216-009-2829-2
86. Mondello L, Sciarrone D, Casilli A, Tranchida PQ, Dugo P, Dugo G. Fast gas chromatography-full scan quadrupole mass spectrometry for the determination of allergens in fragrances. *Journal of Separation Science*. 2007;30(12):1905-1911. doi:10.1002/jssc.200600541
87. Bassereau M, Chaintreau A, Duperrex S, et al. GC-MS quantification of suspected volatile allergens in fragrances. 2. Data treatment strategies and method performances. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2007;55(1):25-31. doi:10.1021/jf062028l
88. Niederer M, Bollhalder R, Hohl C. Determination of fragrance allergens in cosmetics by size-exclusion chromatography followed by gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2006;1132:109-116. doi:10.1016/j.chroma.2006.07.055

Références bibliographiques

89. Leijds H, Broekmans J, Van Pelt L, Mussinan C. Quantitative analysis of the 26 allergens for cosmetic labeling in fragrance raw materials and perfume oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005;53(14):5487-5491. doi:10.1021/jf048081w
90. Chaintreau A, Joulain D, Marin C, Schmidt CO, Vey M. GC-MS Quantitation of Fragrance Compounds Suspected to Cause Skin Reactions. 1. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2003;51(22):6398-6403. doi:10.1021/jf030363t
91. Cadby PA, Troy WR, Vey MGH. Consumer exposure to fragrance ingredients: Providing estimates for safety evaluation. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2002;36(3):246-252. doi:10.1006/rtph.2002.1581
92. Rastogi SC. Contents of selected fragrance materials in cleaning products and other consumer products. Published online 2002.
93. Ellendt, K., Hempel, G., & Köbler H. Analysis of sensitizing fragrances by gas chromatography-mass spectrometry. *SÖFW-Journal*. 2001;127(12):29-34.
94. AFNOR. *NF EN 16274 Méthode d'analyse Des Allergènes - Quantification de La Liste Étendue Des 57 Allergènes Suspectés Dans Les Matières Premières de Parfumerie et Les Compositions Parfumantes Prêtes à Être Injectées, Par Chromatographie En Phase Gazeuse/Spectromé.*; 2021.
95. Shellie R, Marriott P, Chaintreau A. Quantitation of suspected allergens in fragrances (Part I): Evaluation of comprehensive two-dimensional gas chromatography for quality control. *Flavour and Fragrance Journal*. 2004;19(2):91-98. doi:10.1002/ffj.1334
96. Debonneville C, Chaintreau A. Quantitation of suspected allergens in fragrances Part II . Evaluation of comprehensive gas chromatography – conventional mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2004;1027(1-2):109-115. doi:10.1016/j.chroma.2003.08.080
97. Mondello L, Casilli A, Tranchida PQ, Dugo G, Dugo P. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in combination with rapid scanning quadrupole

Références bibliographiques

- mass spectrometry in perfume analysis. *Journal of Chromatography A*. 2005;1067(1-2):235-243. doi:10.1016/j.chroma.2004.09.040
98. Cordero C, Bicchi C, Joulain D, Rubiolo P. Identification, quantitation and method validation for the analysis of suspected allergens in fragrances by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with quadrupole mass spectrometry and with flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*. 2007;1150(1-2):37-49. doi:10.1016/j.chroma.2006.08.079
99. Tranchida PQ, Maimone M, Franchina FA, et al. Four-stage (low-)flow modulation comprehensive gas chromatography–quadrupole mass spectrometry for the determination of recently-highlighted cosmetic allergens. *Journal of Chromatography A*. Published online 2015. doi:10.1016/j.chroma.2015.12.002
100. Belhassen E, Bressanello D, Merle P, et al. Routine quantification of 54 allergens in fragrances using comprehensive two-dimensional gas chromatography–quadrupole mass spectrometry with dual parallel secondary columns. Part I: method development. *Flavour and Fragrance Journal*. Published online 2017. doi:10.1002/adsc.2015
101. Stilo F, Gabetti E, Bicchi C, et al. A step forward in the equivalence between thermal and differential-flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography methods. *Journal of Chromatography A*. 2020;1627:461396. doi:10.1016/j.chroma.2020.461396
102. Aloisi I, Giocastro B, Ferracane A, et al. PRELIMINARY OBSERVATIONS ON THE USE OF A NOVEL LOW DUTY CYCLE FLOW MODULATOR FOR COMPREHENSIVE TWO-DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY. *Journal of Chromatography A*. 2021;1643:462076. doi:10.1016/j.chroma.2021.462076
103. Mondello L, Casilli A, Tranchida PQ, Sciarrone D, Dugo P, Dugo G. Analysis of Allergens in Fragrances using Multiple Heart-cut Multidimensional Gas Chromatography – Mass Spectrometry. *LCGC Europe*. 2008;21(3):130-137.

Références bibliographiques

104. David F, Klee M. Suspected Flavor and Fragrance Allergens in Perfumes Using Two-Dimensional GC with Independent Column Temperature Control Using an LTM Oven. *Agilent Technologies Publication*. 2009;5990-3576E.
105. Devos C, Ochiai N, Sasamoto K, Sandra P, David F. Full evaporation dynamic headspace in combination with selectable one-dimensional/two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry for the determination of suspected fragrance allergens in cosmetic products. *Journal of Chromatography A*. 2012;1255:207-215. doi:10.1016/j.chroma.2012.01.082
106. Rey A, Corbi E, Pérès C, David N. Determination of suspected fragrance allergens extended list by two-dimensional gas chromatography–mass spectrometry in ready-to-inject samples. *Journal of Chromatography A*. 2015;1404:95-103. doi:10.1016/j.chroma.2015.05.045
107. Kanani S, Magne A. Détection et dosage de composés allergènes dans des compositions de parfumerie par couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse. *Spectra Analyse*. 2006;248:28-38.
108. Lv Q, Zhang Q, Li W, et al. Determination of 48 fragrance allergens in toys using GC with ion trap MS/MS. *Journal of Separation Science*. 2013;36:3534-3549. doi:10.1002/jssc.201300586
109. Celeiro M, Guerra E, Lamas JP, Lores M, Garcia-Jares C, Llompart M. Development of a multianalyte method based on micro-matrix-solid-phase dispersion for the analysis of fragrance allergens and preservatives in personal care products. *Journal of Chromatography A*. 2014;1344:1-14. doi:10.1016/j.chroma.2014.03.070
110. Lee IJ, Ahn J chan, Kim B, Chung D. Comparative Study of Extracting Fragrance Allergens by GC-MS / MS. *Mass Spectrometry Letters*. 2017;8(1):18-22. doi:10.5478/MSL.2017.8.1.18
111. Feinberg M. Validation of analytical methods based on accuracy profiles. *Journal of Chromatography A*. 2007;1158(1-2):174-183. doi:10.1016/j.chroma.2007.02.021
112. Feinberg M. *Labo-Stat : Guide de Validation Des Méthodes d'analyse*. Tec & Doc. (Lavoisier, ed.). Tec & Doc Lavoisier; 2009.

Références bibliographiques

113. Barrat N. *Développement de Méthodes Analytiques Pour l'étude d'extraits Aromatiques Naturels et de Compositions Parfumantes. Analyse Quantitative de Substances Suspectées Allergisantes.*
114. Arctander S. *Perfume and Flavor Materials of Natural Origin.* (Elisabeth NJ, ed.); 1960.
115. Arctander S. Rose Concrete. In: *Perfume and Flavor Materials of Natural Origin.* ; 1960:554-556.
116. Naves YR. *Technologie et Chimie Des Parfums Naturels.* Masson et CIE; 1974.
117. Garner J, Guichard G, Buil JP. L'huile essentielle et la concrète de rose de Turquie. *Rivista Italiana EPPOS.* 1976;58(3):160-178.
118. Anac O. Gas chromatographic analysis on Turkish rose oil, absolute and concrete. *Perfumer and Flavorist.* 1984;9(1):3-14.
119. Baser KHC, Altintas A, Kürkçüoğlu M. Turkish rose. A Review of the History, Ethnobotany, and Modern Uses of Rose Petals, Rose Oil, Rose Water; and Other Rose Products. *HerbalGram.* 2012;(96):40-53.
120. Rapinel V, Claux O, Abert-Vian M, et al. 2-Methyloxolane (2-MeOx) as Sustainable Lipophilic Solvent to Substitute Hexane for Green Extraction of Natural Products. Properties, Applications, and Perspectives. *Molecules.* Published online 2020.
121. Burger P, Plainfossé H, Brochet X, Chemat F, Fernandez X. Extraction of Natural Fragrance Ingredients: History Overview and Future Trends. *Chemistry & Biodiversity.* 2019;16.
122. Garner J, Buil P. Evolution de la composition des huiles essentielles et des concrètes de rose au cours d'une campagne de production. *Rivista Italiana EPPOS.* 1976;58(10):537-540.
123. Arctander S. Rose Absolute. In: *Perfume and Flavor Materials of Natural Origin.* ; 1960:551-554.
124. Aydinli M, Tutaş M. Production of rose absolute from rose concrete. *Flavour and Fragrance Journal.* 2003;18(1):26-31. doi:10.1002/ffj.1138

Références bibliographiques

125. Gudín S. Rose: Genetics and breeding. In: *Plant Breeding Review*. 17th ed. ; 2000:159-189.
126. Kovatcheva N, Zheljazkov VD, Astatkie T. Productivity, oil content, composition, and bioactivity of oil-bearing rose accessions. *HortScience*. 2011;46(5):710-714. doi:10.21273/hortsci.46.5.710
127. Lawrence BM. Progress in Essential Oils. *Perfumer and Flavorist*. 1997;22(May/June):57-66.
128. Demole E, Ohloff G. Importance of the odiferous principle of Bulgarian rose oil in flavour and fragrance chemistry. *Journal of Chromatography*. 1987;406:181-183.
129. Nedeltcheva-Antonova D, Stoicheva P, Antonov L. Chemical profiling of Bulgarian rose absolute (*Rosa damascena* Mill.) using gas chromatography–mass spectrometry and trimethylsilyl derivatives. *Industrial Crops and Products*. 2017;108(June):36-43. doi:10.1016/j.indcrop.2017.06.007
130. Ohloff G, Pickenhagen W, Kraft P. *Scent And Chemistry-The Molecular World of Odors. Structure-Odor Relationships*. Wiley-VCH; 2012.
131. Stoianova-Ivanova B, Mladenova K, Malova I. Long chain conjugated alkadienes; a new component of plant waxes. *Phytochemistry*. 1971;10(10):2525-2528. doi:10.1016/S0031-9422(00)89900-8
132. Garner J. Sur la composition des huiles essentielles et absolues de Rose Bulgare (*Rosa damascena* Miller). Revue de la littérature. *Rivista Italiana EPPOS*. 1976;58:548-552.
133. Wollrab V. Secondary alcohols and paraffins in the plant waxes of the family rosaceae. *Phytochemistry*. 1969;8(3):623-627. doi:10.1016/S0031-9422(00)85410-2
134. Watanabe I, Yanai T, Tamogami S. Ester Compounds of Bulgarian Rose Concrete. In: *Proceedings of the 7th International Congress of Essential Oils*. ; 1977:461-466.
135. Ohashi T, Miyazawa Y, Ishizaki S, Kurobayashi Y, Saito T. Identification of Odor-active Trace Compounds in Blooming Flower of Damask Rose (*Rosa damascena*).

Références bibliographiques

- Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2019;67(26):7410-7415. doi:10.1016/j.fct.2008.11.036
136. Anac O. Gas chromatographic analysis of absolutes and volatile oil isolated from Turkish and foreign jasmine concretes. *Flavour and Fragrance Journal*. 1986;1(3):115-119. doi:10.1002/ffj.2730010305
 137. Ayci F, Aydinli M, Bozdemir ÖA, Tutaş M. Gas chromatographic investigation of rose concrete, absolute and solid residue. *Flavour and Fragrance Journal*. 2005;20(5):481-486. doi:10.1002/ffj.1487
 138. Kurkcuoglu M, Baser KHC. Studies on Turkish rose concrete, absolute, and hydrosol. *Chemistry of Natural Compounds*. 2003;39(5):457-464. doi:10.1023/B:CONC.0000011120.71479.7f
 139. Younis A, Riaz A, Khan MA, Khan AA, Pervez MA. Extraction and identification of chemical constituents of the essential oil of Rosa species. *Acta Horticulturae*. 2008;766(May 2016):485-492. doi:10.17660/ActaHortic.2008.766.65
 140. Ulusoy S, Boşgelmez-Tinaz G, Seçilmiş-Canbay H. Tocopherol, carotene, phenolic contents and antibacterial properties of rose essential oil, hydrosol and absolute. *Current Microbiology*. 2009;59(5):554-558. doi:10.1007/s00284-009-9475-y
 141. Nicolov N, Tsoutsoulova A, Nenov N. *Essence de Roses et Autres Huiles Essentielles Bulgares.*; 1975.
 142. D'Acampora Zellner B, Bicchi C, Dugo P, Rubiolo P, Dugo G, Mondello L. Linear retention indices in gas chromatographic analysis: a review. *Flavour and Fragrance Journal*. 2008;(August):297-314. doi:10.1002/ffj.1887
 143. Scientific Committee Consumer Safety (SCCS). *Opinion on Fragrance Allergens in Cosmetic Products - 13th Plenary Meeting.*; 2011. doi:10.2773/ISBN
 144. David F, Devos C. Evaluation of GC-MS Approaches for the Determination of Allergens in Perfumes and Cosmetics. In: *38th ISCC Riva Del Garda.* ; 2014.
 145. Cadby P, Youssefi MJ, Chaintreau A. Strategies to Analyse Suspected Allergens in Fragrances. *Perfumer & Flavorist*. 2003;28:44-54.

Références bibliographiques

146. Debonneville C, Thomé M a, Chaintreau A. Hyphenation of quadrupole MS to GC and comprehensive two-dimensional GC for the analysis of suspected allergens: review and improvement. *Journal of Chromatographic Science*. 2004;42(8):450-455.
147. Rey A, Corbi E, Pérès C, David N. Determination of 58 suspected fragrance allergens by GC-GC-MS for ready-to-inject samples. In: *Journal of Chromatography A*. ; 2015:95-103.
148. AFNOR. NF V03-110. *Analyse Des Produits Agricoles et Alimentaires. Protocole de Caractérisation En Vue de La Validation d'une Méthode d'analyse Quantitative Par Construction Du Profil d'exactitude.*; 2010.
149. Combes A, El Abdellaoui S, Sarazin C, et al. Validation of the analytical procedure for the determination of the neurotoxin β -N-methylamino-L-alanine in complex environmental samples. *Anal Chim Acta*. 2013;771:42-49. doi:10.1016/j.aca.2013.02.016
150. Cuzuel V, Dugay J, Brunet J, et al. Validation of a liquid chromatography tandem Mass spectrometry method for targeted degradation compounds of ethanolamine used in CO₂ capture: Application to real samples. *Oil & Gas Science and Technology*. 2014;65(5):821-832. doi:10.2516/ogst/2014021
151. Marini RD, Servais AC, Rozet E, et al. Nonaqueous capillary electrophoresis method for the enantiomeric purity determination of S-timolol using heptakis(2,3-di-O-methyl-6-O-sulfo)-beta-cyclodextrin: validation using the accuracy profile strategy and estimation of uncertainty. *J Chromatogr A*. 2006;1120(1-2):102-111. doi:10.1016/j.chroma.2006.03.104
152. Sghaier L, Cordella CBY, Rutledge DN, Sassiati P, Thiebaut D, Vial J. Validation of a headspace trap gas chromatography and mass spectrometry method for the quantitative analysis of volatile compounds from degraded rapeseed oil. *Journal of Separation Science*. 2016;39(9). doi:10.1002/jssc.201501364
153. Cuccia L, Bourdon R, Dugay J, Bontemps D, Carrette P louis, Vial J. International Journal of Greenhouse Gas Control Novel approach for the quantitative analysis of

Références bibliographiques

- MEA degradation products present in gas effluent of CO₂ capture process by thermal desorption – gas chromatography – mass spectrometry : Development and valid. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2017;60:110-119. doi:10.1016/j.ijggc.2017.03.012
154. ISO. XP ISO / TS 22176 XP ISO / TS 22176 Cosmétiques -Méthodes analytiques - Développement d'une approche globale pour la validation des méthodes analytiques quantitatives. Published online 2020.
155. Abushareeda W, Tienstra M, Lommen A, et al. Comparison of gas chromatography/quadrupole time-of-flight and quadrupole Orbitrap mass spectrometry in anti-doping analysis: I. Detection of anabolic-androgenic steroids. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2018;32(23):2055-2064. doi:10.1002/rcm.8281
156. AFNOR. NF EN ISO 9235 Matières premières aromatiques naturelles — Vocabulaire. Published online 2014.
157. Mohamadi M, Mostafavi A, Shamspur T. Effect of Storage on Essential Oil Content and Composition of Rosa damascena Mill. Petals under Different Conditions. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. 2011;14(4):430-441. doi:10.1080/0972060X.2011.10643598
158. Naves YR. Roses. In: *Technologie et Chimie Des Parfums Naturels: Essences Concrètes, Résinoïdes, Huiles et Pommades Aux Fleurs*. ; 1974:199-211.
159. Union Européenne. RÈGLEMENT (CE) N1223/2009 relatif aux produits cosmétiques. *Journal officiel de l'Union européenne*. 2009;(4).
160. Reverchon E, Della Porta G. Rose concrete fractionation by supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*. 1996;9(3):199-204. doi:10.1016/S0896-8446(96)90033-9
161. Mann C, Smith T. An Examination of Bulgarian Rose Oil by Chromatographic and Spectroscopic Techniques. In: *7th International Congress of Essential Oils*. ; 1977:458-460.

Références bibliographiques

162. Cachet T, Brevard H, Chaintreau A, et al. IOFI recommended practice for the use of predicted relative-response factors for the rapid quantification of volatile flavouring compounds by GC-FID. *Flavour and Fragrance Journal*. 2016;31(3):191-194. doi:10.1002/ffj.3311
163. Bicchi C, Chaintreau A, Joulain D. Identification of flavour and fragrance constituents. *Flavour and Fragrance Journal*. 2018;33(3):201-202. doi:10.1002/ffj.3445
164. Sanner T, Dybing E, Willems MI, Dinant Kroese E. A simple method for quantitative risk assessment of non-threshold carcinogens based on the dose descriptor T25. *Pharmacology and Toxicology*. 2001;88(6):331-341. doi:10.1034/j.1600-0773.2001.880608.x
165. Joulain D, Laurent R. THE ABSOLUTE FROM KARO-KAROUNDE FLOWERS. In: Lawrence BM, Mookherjee BD, Willis BJ, eds. *Flavors and Fragrances: A World Perspective*. Elsevier Science Publishers; 1986:607-626.
166. Antonova D V., Medarska YN, Stoyanova AS, Nenov NS, Slavov AM, Antonov LM. Chemical profile and sensory evaluation of Bulgarian rose (*Rosa damascena* Mill.) aroma products, isolated by different techniques. *Journal of Essential Oil Research*. 2021;33(2):1-11. doi:10.1080/10412905.2020.1839583
167. Maciąg A, Kalemba D. Composition of rugosa rose (*Rosa rugosa* thunb.) hydrolate according to the time of distillation. *Phytochemistry Letters*. 2015;11:373-377. doi:10.1016/j.phytol.2014.10.024
168. Jiang MH, Yang L, Zhu L, Piao JH, Jiang JG. Comparative GC/MS Analysis of Essential Oils Extracted by 3 Methods from the Bud of *Citrus aurantium* L. var. *amara* Engl. *Journal of Food Science*. 2011;76(9):1219-1225. doi:10.1111/j.1750-3841.2011.02421.x
169. Grujic-Jovanovic S, Skaltsa HD, Marin P, Sokovic M. Composition and antibacterial activity of the essential oil of six *Stachys* species from Serbia. *Flavour and Fragrance Journal*. 2004;19(2):139-144. doi:10.1002/ffj.1275

Références bibliographiques

170. Jacobs, Morris B. Analysis of Vanillin. *American perfumer and Essential Oil Review*. 1952;60:127-129.
171. Szafranek BM, Synak EE. Cuticular waxes from potato (*Solanum tuberosum*) leaves. *Phytochemistry*. 2006;67(1):80-90. doi:10.1016/j.phytochem.2005.10.012
172. Isidorov VA, Vinogorova VT. GC-MS analysis of compounds extracted from buds of *Populus balsamifera* and *Populus nigra*. *Zeitschrift fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences*. 2003;58(5-6):355-360. doi:10.1515/znc-2003-5-612
173. Gosney B, O'Reilly-Wapstra J, Forster L, Whiteley C, Potts B. The Extended Community-Level Effects of Genetic Variation in Foliar Wax Chemistry in the Forest Tree *Eucalyptus globulus*. *Journal of Chemical Ecology*. 2017;43(5):532-542. doi:10.1007/s10886-017-0849-5
174. Steinbauer MJ, Davies NW, Gaertner C, Derridj S. Epicuticular waxes and plant primary metabolites on the surfaces of juvenile *Eucalyptus globulus* and *E. nitens* (Myrtaceae) leaves. *Australian Journal of Botany*. 2009;57(6):474-485. doi:10.1071/BT09108
175. Basas-Jaumandreu J, de las Heras FXC. Allelochemicals and esters from leaves and inflorescences of *Sambucus nigra* L. *Phytochemistry Letters*. 2019;30:107-115. doi:10.1016/j.phytol.2019.01.030
176. Lavoine-Hanneguelle S, Périchet C, Schnaebelen N, Humbert M. Development of new natural extracts. *Chemistry and Biodiversity*. 2014;11(11):1798-1820. doi:10.1002/cbdv.201400026
177. Garner J, Buil P. Study on the chemical composition of essential oil concrete of ambrette seeds. *Rivista Italiana Essenze, Profumi, Piante Officinali, Aromatizzanti, Syndets, Saponi, Cosmetici, Aerosols*. 1978;60(11):606-612.
178. Budzikiewicz H, Wilson JM, Djerassi C. Mass Spectrometry in Structural and Stereochemical Problems. XXXII. Pentacyclic Triterpenes. 1963;2091(4):3688-3699.

Références bibliographiques

179. Rodolphe P, Katharina B, Meierhenrich UJ, Elise C, Georges F, Nicolas B. Chemical composition of french mimosa absolute oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010;58(3):1844-1849. doi:10.1021/jf903264n
180. Papaefthimiou E, Vagias C, Couladis M, Tzakou O. Study of volatile components of *Acacia farnesiana* Willd. Flowers. *Records of Natural Products*. 2017;11(5):474-478. doi:10.25135/rnp.60.17.03.015
181. Baydar H, Erbaş S, Kazaz S. Variations in floral characteristics and scent composition and the breeding potential in seed-derived oil-bearing Roses (*Rosa damascena* mill.). *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*. 2016;40(4):560-569. doi:10.3906/tar-1512-57
182. Erbas S, Baydar H. Variation in Scent Compounds of Oil-Bearing Rose (*Rosa damascena* Mill.) Produced by Headspace Solid Phase Microextraction, Hydrodistillation and Solvent Extraction. *Records of Natural products*. 2016;10(5):555-565.
183. Rusanov K, Kovacheva N, Rusanova M, Atanassov I. Traditional *Rosa damascena* flower harvesting practices evaluated through GC/MS metabolite profiling of flower volatiles. *Food Chemistry*. 2011;129(4):1851-1859. doi:10.1016/j.foodchem.2011.05.132
184. Mostafavi A, Afzali D, L R, Herrm R, R RL, Technology H. *Rosa damascena* FROM TWO DIFFERENT LOCATIONS IN IRAN. *Technology (Singap World Sci)*. 2009;45(1):96-98.
185. Straubinger M, Knapp H, Oka N, Watanabe N, Winterhalter P. Isolation of a Glucosidic β -Damascenone Precursor from Rose Petals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1997;45(10):4053-4056. doi:10.1021/jf970278j
186. Knapp H, Straubinger M, Fornari S, Oka N, Watanabe N, Winterhalter P. (S)-3,7-Dimethyl-5-octene-1,7-diol and Related Oxygenated Monoterpenoids from Petals of *Rosa damascena* Mill. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998;46(5):1966-1970. doi:10.1021/jf970987x

Références bibliographiques

187. Başer KHC, Demirci B, Orhan IE, Kartal M, Sekeroglu N, Sener B. Species of Turkey. *Journal of Essential Oil Research*. 2011;23(July 2015):66-71. doi:10.1080/10412905.2011.9700471
188. Kováts E sz. Composition of essential oils. Part 7. Bulgarian oil of rose (*Rosa Damascena* mill.). *Journal of Chromatography A*. 1987;406(C):185-222. doi:10.1016/S0021-9673(00)94030-5
189. Suzuki M, Matsumoto S, Mizoguchi M, et al. Identification of (3S, 9R)- and (3S, 9S)-Megastigma-6,7-dien-3,5,9-triol 9-O-b-D-glucopyranosides as Damascenone Progenitors in the Flowers of *Rosa damascena* Mill. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 2002;66(12):2692-2697. doi:10.1271/bbb.66.2692
190. Labadie C. *Analyse Fine et Stabilisation Des Hydrolats de Rose et de Fleur d'oranger*. Université de Montpellier; 2017.
191. Rusanov KE, Kovacheva NM, Atanasov II. Comparative GC/MS analysis of rose flower and distilled oil volatiles of the oil bearing rose *Rosa damascena*. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*. 2011;25(1):2210-2216. doi:10.5504/bbeq.2011.0015
192. Brunke EJ, Hammerschmidt FJ, Schmaus G. Sent of roses. *Flavour and Fragrance Journal*. 1992;7:195-198.
193. Bayrak A, Akgül A. Volatile oil composition of Turkish rose (*Rosa damascena*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1994;64(4):441-448. doi:10.1002/jsfa.2740640408
194. Jirovetz L, Buchbauer G, Stoyanova A, Balinova A, Guangjiun Z, Xihan M. Solid phase microextraction / gas chromatographic and olfactory analysis of the scent and fixative properties of the essential oil of *Rosa damascena* L . from China. *Flavour and Fragrance Journal*. 2005;20:7-12. doi:10.1002/ffj.1375
195. Mohsen E, Younis IY, Farag MA. Metabolites profiling of Egyptian *Rosa damascena* Mill. flowers as analyzed via ultra-high-performance liquid chromatography-mass spectrometry and solid-phase microextraction gas chromatography-mass

Références bibliographiques

- spectrometry in relation to its anti-collagenase skin eff. *Industrial Crops and Products*. 2020;155. doi:10.1016/j.indcrop.2020.112818
196. Manouchehri R, Saharkhiz MJ, Karami A, Niakousari M. Extraction of essential oils from damask rose using green and conventional techniques: Microwave and ohmic assisted hydrodistillation versus hydrodistillation. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2018;8(November 2017):76-81. doi:10.1016/j.scp.2018.03.002
 197. Babu KGD, Singh B, Joshi VP, Singh V. Essential oil composition of Damask rose (*Rosa damascena* Mill.) distilled under different pressures and temperatures. *Flavour and Fragrance Journal*. 2002;17(2):136-140. doi:10.1002/ffj.1052
 198. M.Lawrence BJR. Progress in Essentials Oils. *Perfumer & Flavorist*. 1984;9:49-53.
 199. Lawrence BM. Progress in Essential Oils. *Perfumer and Flavorist*. 1977;1(April-May):57-66.
 200. Bicchi C, Joulain D. Review headspace-gas chromatographic analysis of medicinal and aromatic plants and flowers. *Flavour and Fragrance Journal*. 1990;5(3):131-145. doi:10.1002/ffj.2730050302
 201. Sharma S, Kumar R. Effect of temperature and storage duration of flowers on essential oil content and composition of damask rose (*Rosa × damascena* Mill.) under western Himalayas. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*. 2016;3(1):10-17. doi:10.1016/j.jarmap.2015.10.001
 202. Adams RP. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. *Biochemical Systematics and Ecology*. 1995;24(6):594.
 203. Verma RS, Padalia RC, Chauhan A, Singh A, Yadav AK. Volatile constituents of essential oil and rose water of damask rose (*Rosa damascena* mill.) cultivars from north indian hills. *Natural Product Research*. 2011;25(17):1577-1584. doi:10.1080/14786419.2010.520162
 204. Hadjieva P, Sandra P, Stoianova-Ivanova B, Verzele M. Open tubular gas chromatography - mass spectral “ electron impact and chemical ionization” -

Références bibliographiques

- computer - analysis of bulgarian rose oil (*Rosa damascena* mill.). *Rivista Italiana EPPOS*. 1980;7:367-372.
205. Boelens MH, Boelens H. Differences in Chemical and Sensory Properties of Orange Flower and Rose Oils Obtained from Hydrodistillation and from Supercritical CO₂ Extraction. *Perfumer and Flavorist*. 1997;22(May/June):31-35.
 206. De Groot AC, Schmidt E. Chapter 5. 73 ROSE OIL. In: *Essential Oils: Contact Allergy and Chemical Composition*. ; 2016:1-13.
 207. Shamspur T, Mohamadi M, Mostafavi A. The effects of onion and salt treatments on essential oil content and composition of *Rosa damascena* Mill. *Industrial Crops and Products*. 2012;37(1):451-456. doi:10.1016/j.indcrop.2011.07.019
 208. Pavlov A, Popov S, Kovacheva E, Georgiev M, Ilieva M. Volatile and polar compounds in *Rosa damascena* Mill 1803 cell suspension. *Journal of Biotechnology*. 2005;118(1):89-97. doi:10.1016/j.jbiotec.2005.03.005
 209. Akgül G, Madenoğlu TG, Cengiz NÜ, Sağlam M, Yüksel M. Hydrothermal gasification of *Rosa Damascena* residues: Gaseous and aqueous yields. *Journal of Supercritical Fluids*. 2014;85:135-142. doi:10.1016/j.supflu.2013.11.007
 210. Mladenova K, Yochkova YA, Stoianova-Ivanova B. WAX COMPOSITION OF THE KAZANLIK AND DAMASK ROSES. *Phytochemistry*. 1983;22(4):943-945.
 211. Verma RS, Padalia RC, Chauhan A. Chemical investigation of the volatile components of shade-dried petals of damask rose (*Rosa damascena* Mill.). *Archives of Biological Sciences*. 2011;63(4):1111-1115. doi:10.2298/ABS1104111V
 212. Reverchon E, Della Porta G, Gorgoglione D. Supercritical CO₂ extraction of volatile oil from rose concrete. *Flavour and Fragrance Journal*. 1997;12(1):37-41. doi:10.1002/(SICI)1099-1026(199701)12:1<37::AID-FFJ605>3.0.CO;2-V
 213. Baydar H, Baydar NG. The effects of harvest date, fermentation duration and Tween 20 treatment on essential oil content and composition of industrial oil rose (*Rosa*

Références bibliographiques

- damascena Mill.). *Industrial Crops and Products*. 2005;21(2):251-255. doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.004
214. Baydar H, Schulz H, Krüger H, Erbas S, Kineci S. Influences of fermentation time, hydro-distillation time and fractions on essential oil composition of damask rose (*rosa damascena* mill.). *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. 2008;11(3):224-232. doi:10.1080/0972060X.2008.10643624
215. Demole E, Enggist P, Säuberli U, Stoll M, Sz. Kováts E. Structure et synthèse de la damascénone (triméthyl-2,6,6-trans-crotonoyl-1-cyclohexadiène-1,3), constituant odorant de l'essence de rose bulgare (*rosa damascena* Mill. *Helvetica Chimica Acta*. 1970;53(3):541-551. doi:10.1002/hlca.19700530310
216. Wanner J, Schmidt E, Bail S, et al. Chemical composition, olfactory evaluation and antimicrobial activity of selected essential oils and absolutes from Morocco. *Natural Product Communications*. 2010;5(9):1349-1354. doi:10.1177/1934578x1000500903
217. Baser KHC. Turkish rose oil. *Perfumer and Flavorist*. 1992;17(January):45.
218. Özel MZ, Göğüş F, Lewis AC. Comparison of direct thermal desorption with water distillation and superheated water extraction for the analysis of volatile components of *Rosa damascena* Mill. using GCxGC-TOF/MS. *Analytica Chimica Acta*. 2006;566(2):172-177. doi:10.1016/j.aca.2006.03.014
219. Nunes HS, Miguel MG. Trends in Phytochemical Research (TPR). *Trends in Phytochemical Research*. 2017;1(3):111-128.
220. Agarwal SG, Gupta A, Kapahi BK, Thappa BRK, Suri OP. Chemical composition of rose water volatiles. *Journal of Essential Oil Research*. 2005;17(3):265-267. doi:10.1080/10412905.2005.9698897
221. Stoianova-Ivanova B, Hadjieva P, Popow S. Composition, structure and biogenesis of the ketones in rose flower wax. *Phytochemistry*. 1969;8(8):1549-1552. doi:10.1016/S0031-9422(00)85928-2

Références bibliographiques

222. Stoianova-Ivanova B, Mladenova K, Popow S. The composition and structure of ketones from rose bud and rose flower waxes. *Phytochemistry*. 1971;10(6):1391-1393. doi:10.1016/S0031-9422(00)84349-6
223. Kiralan M. Use of Headspace Solid-phase Microextraction in Rose (*Rosa damascena* Mill) Products for Volatile Compounds. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. 2015;18(5):1266-1270. doi:10.1080/0972060X.2015.1044571
224. Caissard JC, Bergougnoux V, Martin M, Mauriat M, Baudino S. Chemical and histochemical analysis of “Quatre Saisons Blanc Mousseux”, a moss rose of the *Rosa* x *damascena* group. *Annals of Botany*. 2006;97(2):231-238. doi:10.1093/aob/mcj034
225. Oka N, Ohishi H, Tatsuya H, Martin H, Sakata K, Watanabe N. Aroma Evolution during flower Opening in *Rosa damascena* Mill. *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*. 1999;54(C):889-895.
226. Bergougnoux V, Caissard JC, Jullien F, et al. Both the adaxial and abaxial epidermal layers of the rose petal emit volatile scent compounds. *Planta*. 2007;226(4):853-866. doi:10.1007/s00425-007-0531-1
227. Ohloff G, Giersch W, Schulte-Elte KH, Enggist P, Demole E. Synthesis of (R)- and (R)-4-methyl-6-2'-methylprop-1'-enyl-5,6-dihydro-2H-pyran (Nerol oxide) and Natural Occurrence of its Racemate. *Helvetica Chimica Acta*. 1980;63(6):1582-1588.
228. Li S, Guo L, Liu C, Zhang Y. Application of supercritical fluid extraction coupled with counter-current chromatography for extraction and online isolation of unstable chemical components from *Rosa damascena*. *Journal of Separation Science*. 2013;36(13):2104-2113. doi:10.1002/jssc.201300324
229. Surburg H, Panten J. Natural Raw Materials in the Flavor and Fragrance Industry. In: *Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation, Properties and Uses*. 5th editio. Wiley-VCH Verlag; 2006:177-238.

Références bibliographiques

230. Hadjieva P, Stoianova-Ivanova B, Danieli B. COMPOSITION AND STRUCTURE OF LACTONES FROM ROSE FLOWER WAX. In: *CHEMISTRY AND PHYSICS OF LIPIDS* 12. ; 1974:60-63. doi:10.1016/S0167-5648(08)70135-7
231. Zhao CY, Xue J, Cai XD, Guo J, Li B, Wu S. Assessment of the key aroma compounds in rose-based products. *Journal of Food and Drug Analysis*. 2016;24(3):471-476. doi:10.1016/j.jfda.2016.02.013
232. Abdel-Hameed ESS, Bazaid SA, Salman MS. Characterization of the phytochemical constituents of taif rose and its antioxidant and anticancer activities. *BioMed Research International*. 2013;2013. doi:10.1155/2013/345465
233. Baydar H, Kuleasan H, Kara N, Secilmis-Canbay H, Kineci S. The Effects of Pasteurization, Ultraviolet Radiation and Chemical Preservatives on Microbial Spoilage and Scent Composition of Rose Water. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. 2013;16(2):151-160. doi:10.1080/0972060X.2013.794043
234. Mirzaei M, Sefidkon F, Ahmadi N, Shojaeiyan A, Hosseini H. Damask rose (*Rosa damascena* Mill.) essential oil is affected by short-and long-term handling. *Industrial Crops and Products*. 2016;79:219-224. doi:10.1016/j.indcrop.2015.11.011
235. Garner J. La rose et son parfum. *Parfums, cosmétiques, arômes*. 1982;(47):31-46.
236. Stoianova-Ivanova B, Hadjieva P, Tamaš J. Nonacosane-5,8-diol: A new component of plant waxes. *Phytochemistry*. 1974;13(8):1523-1525. doi:10.1016/0031-9422(74)80320-1
237. Kreis P, Mosandl A. Chiral Compounds of Essential Oils . Part XII . Authenticity Control of Rose Oils , Using Enantioselective Multidimensional Gas Chromatography. 1992;7(April):199-203.
238. Baydar H. OIL-BEARING ROSE (*Rosa damascena* Mill .) CULTIVATION AND ROSE OIL INDUSTRY IN TURKEY *. *Euro Cosmetics*. 2006;14(6):13-17.
239. Hamed A, Pasdaran A, Zebarjad Z, Moein M. A Survey on Chemical Constituents and Indications of Aromatic Waters Soft Drinks (Hydrosols) Used in Persian

Références bibliographiques

- Nutrition Culture and Folk Medicine for Neurological Disorders and Mental Health. *Journal of Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. 2017;22(4):744-752. doi:10.1177/2156587217714145
240. Baydar H, Kineci S. Scent composition of essential oil, concrete, absolute and hydrosol from lavandin (lavandula x intermedia emeric ex loisel.). *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. 2009;12(2):131-136. doi:10.1080/0972060X.2009.10643702
241. Rasouli O, Ahmadi N, Rashidi Monfared S, Sefidkon F. Physiological, phytochemicals and molecular analysis of color and scent of different landrace of Rosa damascena during flower development stages. *Scientia Horticulturae*. 2018;231(December 2017):144-150. doi:10.1016/j.scienta.2017.12.010
242. Baydar NG, Baydar H. Phenolic compounds, antiradical activity and antioxidant capacity of oil-bearing rose (Rosa damascena Mill.) extracts. *Industrial Crops and Products*. 2013;41(1):375-380. doi:10.1016/j.indcrop.2012.04.045
243. Staikov V, Decheva R, Balinova-Tsvetkova A. Studies on the Composition of Rose Oil Obtained from the Flowers in Different Stages of their Development. *Rivista Italiana EPPOS*. 1975;57(4):192-196.
244. Kumar S, Gautam S, Sharma A. Identification of Antimutagenic Properties of Anthocyanins and Other Polyphenols from Rose (Rosa centifolia) Petals and Tea. *Journal of Food Science*. 2013;78(6):948-954. doi:10.1111/1750-3841.12135
245. Li YK, Sun JQ, Gao XM, Lei C. ChemInform Abstract: New Isoprenylated Aurones from the Flowers of Rosa damascena. *ChemInform*. 2014;45(35):no-no. doi:10.1002/chin.201435224
246. Jirovetz L, Buchbauer G, Schweiger T, Denkova Z. Chemical Composition , Olfactory Evaluation and. *Natural Product Communications*. 2007;2(4):407-412.
247. Nicolov N, Dragostinov P, Doganova L, Tzoutzoulova A, Portarska F. Recherches sur l'Absolue de Rose Bulgare. In: *San Paolo*. ; 1971:251-255.

Références bibliographiques

248. Kondo H, Hashizume K, Shibuya Y, Hase T, Murase T. Identification of diacylglycerol acyltransferase inhibitors from *rosa centifolia* petals. *Lipids*. 2011;46(8):691-700. doi:10.1007/s11745-011-3559-8
249. Kumar N, Bhandari P, Singh B, Bari SS. Antioxidant activity and ultra-performance LC-electrospray ionization-quadrupole time-of-flight mass spectrometry for phenolics-based fingerprinting of Rose species: *Rosa damascena*, *Rosa bourboniana* and *Rosa brunonii*. *Food and Chemical Toxicology*. 2009;47(2):361-367. doi:10.1016/j.fct.2008.11.036
250. Khalid Shabbir M, Nadeem R, Mukhtar H, Anwar F, Mumtaz MW. Physico-chemical analysis and determination of various chemical constituents of essential oil in *Rosa centifolia*. *Pakistan Journal of Botany*. 2009;41(2):615-620.
251. Nofal M, Ho CT, Chang SS. Major volatile constituents of Egyptian rose absolute. *Perfumer and Flavorist*. 1982;7(4):23-26.
252. Adams TB, Greer DB, Doull J, et al. The FEMA GRAS assessment of lactones used as flavour ingredients. *Food and Chemical Toxicology*. 1998;36(4):249-278. doi:10.1016/S0278-6915(97)00163-4
253. K Sharma, SP Sharma SL. Novel method for identification and quantification of methanol and ethanol in alcoholic beverages by gas chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy and horizontal attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy. *J AOAC Int*. 2009;92(2):518-526.
254. Kwon EK, Lee DY, Hyungjae L, et al. Flavonoids from the buds of *rosa damascena* inhibit the activity of 3-Hydroxy-3-methylglutaryl-coenzyme a reductase and angiotensin I-converting enzyme. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010;58(2):882-886. doi:10.1021/jf903515f
255. Velioglu YS, Mazza G. Characterization of Flavonoids in Petals of *Rosa damascena* by HPLC and Spectral Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1991;39(3):463-467. doi:10.1021/jf00003a007
256. Incerti G, Romano A, Termolino P, Lanzotti V. Metabolomic fingerprinting using nuclear magnetic resonance and multivariate data analysis as a tool for biodiversity

Références bibliographiques

- informatics: A case study on the classification of Rosa x damascena. *Plant Biosystems*. 2013;147(4):947-954. doi:10.1080/11263504.2013.781072
257. Dent M, Amaral RT, Da Silva PA, et al. Principles underpinning the use of new methodologies in the risk assessment of cosmetic ingredients. *Computational Toxicology*. 2018;7(June):20-26. doi:10.1016/j.comtox.2018.06.001
258. Banthorpe D V., Branch SA, Poots I, Fordham WD. Accumulation of 2-phenylethanol by callus derived from leaf-bud of Rosa damascena. *Phytochemistry*. 1988;27(3):795-801. doi:10.1016/0031-9422(88)84095-0

Annexes

1 Tableau des composés recensés dans la rose

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
1	4-(4-methylpent-3-en-1-yl)-2(5H)-furanone	61315-75-1	Petal : Ohashi et al. ¹³⁵ Abs : Ohashi et al. ¹³⁵	B	MS, KI, GC-O, RMN
2	(-)-epicatechin	490-46-0	Flower : Baydar et al. ¹⁸¹ Leaf : Baydar et al. ¹⁸²	A	HPLC-UV/Vis (Standard)
3	(-)-Menthyl benzoate	71617-14-6	Flower: Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	C	GC-MS
4	(16E)-Octadecenal	56554-87-1 (mix)	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
5	(2E)-2,6-Dimethyl-6-hydroxyocta-2,7-dienyl-O-beta-D-glucopyranoside	X	Petal : Straubinger et al. ¹⁸⁵	B	MS, UV, KI, RMN
6	(2E,5E)-3,7-dimethyl-2,5-octadiene-1,7-diol	X	Petal : Knapp et al. ¹⁸⁶	C	HS-GC-MS
7	(2E,6E)-2,6-Dimethyl-1-hydroxyocta-2,6-dien-8-yl-O-beta-D-glucopyranoside	X	Petal : Straubinger et al. ¹⁸⁵	B	MS, UV, KI, RMN
8	(2Z)-2,6-Dimethyl-6-hydroxyocta-2,7-dienyl-O-beta-D-glucopyranoside	X	Petal : Straubinger et al. ¹⁸⁵	B	MS, UV, KI, RMN
9	(2Z,5E)-3,7-dimethyl-2,5-octadiene-1,7-diol	X	Flower : Baser et al. ¹⁸⁷	C	HS-GC-MS
10	(3E)-3-Eicosene	74685-33-9	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
11	(3E)-Octadecene	7206-19-1	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸	B	GC-FID, GC-MS, KI
12	(3S,9R)-megastigma-6,7,dien-3,5,9-triol 9 O-beta-D-glucopyranosides	X	Flower : Suzuki ¹⁸⁹	B	LC-MS, RMN
13	(3S,9S)-megastigma-6,7,dien-3,5,9-triol 9 O-beta-D-glucopyranosides	X	Flower : Suzuki ¹⁸⁹	B	LC-MS, RMN
14	(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethylene glycol	534-82-7	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS
15	(5Z)-nonadecene	X	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	B	GC-FID, GC-MS, KI
16	(6E,8E)-6,8-Heptadecadiene	X	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
17	(E)-2-hexen-1-ol	928-95-0	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Erbas et al. ¹⁸² Abs : Aydinli et al. ¹²⁴	C	GC-MS
18	(E)-3,7-dimethyl-5-octene-1,7-diol	1564-99-4	Flower : Baser et al. (scent) ¹¹⁹	C	HS-GC-MS
19	(E)-3-hexen-1-ol/ trans-3-hexen-1-ol	928-97-2	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
20	(E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene	51911-82-1	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
21	(E)-5-Eicosene	74685-30-6	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹	B	GC-FID, GC-MS, KI
22	(E)-5-Octadecene	7206-21-5	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
23	(E)-7-Octadecene	7206-23-7	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			EO : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶		
24	(E)-9-Eicosene	42488-90-8	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹	B	GC-FID, GC-MS, KI
25	(E)-acetoxycinnamyl alcohol	X	EO : Lawrence ^{127,198,199}	C	GC-MS
26	(E)-Methyl geranate	1189-09-9	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Joulain ²⁰⁰ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Adams ²⁰² , Verma et al. ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Lawrence ¹²⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
27	(E,E)-2,6-nonadienal	17587-33-6	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
28	(E,E)-farnesal	502-67-0	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Lawrence ¹²⁷ , Shamspur et al. ²⁰⁷ Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
29	(S)-2-methylbutanal	1730-97-8	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN
30	(Z)-7-Hexadecene	35507-09-6	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
31	(Z)-7-tetradecene	41446-60-0	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
32	(Z)-8-dodecen-1-ol acetate	28079-04-1	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
33	(Z)-Methyl geranate	1862-61-9	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Joulain ²⁰⁰ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Adams ²⁰² , Verma et al. ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Lawrence ¹²⁷ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
34	1,1,-Diethoxypentane	3658-79-5	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
35	1,13-tetradecadiene	21964-49-8	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
36	1,1-Dibutoxybutane	5921-80-2	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
37	1,1-dimethyl benzyl alcohol	617-94-7	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
38	1,4-dioxane	123-91-1	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
39	10-epi-gamma-eudesmol	15051-81-7	EO : Verma et al. ²⁰³ , Shamspur et al. ²⁰⁷ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³	C	HS-GC-MS
40	10-Heneicosene (c,t)	95008-11-0	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Manouchehri et	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			al. ¹⁹⁶ , Shampsur et al. ²⁰⁷ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸		
41	10-methylheneicosane	13287-25-7	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	C	GC-MS
42	12-oxabicyclo[9,1,0]dodecan-3,7-diene	X	Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	C	GC-MS
43	12-oxo-pyrodienoic acid	85551-10-6	Abs : Saint-Lary ⁷⁰	C	UHPLC-QTOF
44	16-Hentriacontanol	1070-54-8	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰	C	GC-MS
45	1-Butanamine, N-butyl	111-92-2	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
46	1-butanol	71-36-3	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Kovats ¹⁸⁸ , Garnero ^{122,132} Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	B	GC-FID, GC-MS, KI
47	1-Decanol	112-30-1	EO : Kovats ¹⁸⁸	C	GC-MS
48	1-docosene	1599-67-3	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ . Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Abs : Stoianova-Ivanova ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-FID, GC-MS, KI
49	1-Eicosene	3452-07-1	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Shampsur et al. ²⁰⁷ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva- Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI, HS-GC-MS
50	1-Heneicosene	1599-68-4	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva- Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
51	1-Heneicosyl formate	77899-03-7	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹	C	GC-MS
52	1-Heptacosanol	2004-39-9	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹	C	GC-MS
53	1-Heptadecene	6765-39-5	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Garnero ¹³² , Mann et al. ¹⁶¹ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva- Antonova et al. ¹²⁹ Flower : Joulain ²⁰⁰	B	GC-FID, GC-MS, KI
54	1-Heptanol	111-70-6	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ²¹² EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹³² , De Groot et al. ²⁰⁶ Abs : Anac et al. ^{118,136}	A	GC-FID, GC-MS, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
55	1-Hexadecanol	36653-82-4	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ²¹² CO ₂ : Reverchon et al. ¹⁶⁰ Flower : Baydar et al. (scent) ²¹³ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Lawrence ¹²⁷	A	HS-GC-MS, Standard
56	1-Hexadecene	629-73-2	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Garnero ¹³²	C	GC-MS
57	1-hexanol	111-27-3	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Baydar et al. (scent) ²¹⁴ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹³² , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
58	1-nonadecene	18435-45-5	Abs : Ayci et al. ¹³⁷ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , EO : Baser et al. ²¹⁷ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Sharma et al. ²⁰¹ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nunes et al. ²¹⁹ , Verma et al. ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Garnero ¹³² , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Lawrence ¹²⁷ , Baydar et al. (Jeobp) ²¹⁴ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Hydrosol : Agarwal et al. ²²⁰ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Verma et al. ²⁰³ Concrete : Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴	A	HS-GC-MS, GC-MS, GCxGC-MS, KI
59	1-nonanol	143-08-8	EO : Garnero ¹³²	E	X
60	1-Octadecene	112-88-9	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Shamspur et al. ²⁰⁷		
61	1-Octanol	111-87-5	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ¹⁶⁰ CO ₂ : Reverchon et al. ¹⁶⁰ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹³² , Mann et al. ¹⁶¹ , Anac et al. ¹¹⁸	A	GC-FID, GC-MS, KI, Standard
62	1-O-methyl hexose	X	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
63	1-Pentadecanol	629-76-5	Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Wax : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
64	1-Pentadecene	13360-61-7	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Garnero ¹³² , Shamspur et al. ²⁰⁷	C	GC-MS
65	1-tetradecanol	112-72-1	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ¹⁶⁰ Flower : Baydar et al. (scent) ²¹⁴ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ EO : Verma et al. ²⁰³ Wax : Watanabe et al. ¹³⁴	A	HS-GC-MS, Standard
66	1-tricosene	18835-32-0	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Shamspur et al. ²⁰⁷ Abs : Stoianova-Ivanova ¹³¹ , Garnero ¹³²	B	GC-FID, GC-MS, KI
67	1-tridecene	2437-56-1	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
68	2-(3-methyl-2-butenyl)-3-methyltetrahydrofuran	X	Abs : Ohloff et Demole ¹²⁸	C	GC-MS
69	2,18-dihydroxy-ursolic acid	X	Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	B	GC-MS, IR
70	2,2,5-trimethylhexane-3,4-dione	20633-03-8	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
71	2,3,4-trihydroxybutanoic acid	10191-35-2	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
72	2,3-butanediol	513-85-9	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GCxGC-MS, GC-MS, LC-MS, KI
73	2,3-Butanedione	431-03-8	EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
74	2,3-dihydrofarnesol	51411-24-6	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
75	2,3-dihydroxyhexadecanoic acid	88591-49-5	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
76	2,3-dihydroxyoctadecanoic acid	68601-97-8	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
77	2,3-dihydroxypropanoic acid /glyceric acid	28305-26-2	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
78	2,3-Dihydroxy-urs-12-ene-28-oic acid	2alpha, 3beta : 4547-24-4 2beta, 3alpha : 856012-03-8	Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	B	GC-MS, IR
79	2,4-Dimethylanisole	6738-23-4	Flower : Baydar et al. (scent) ²¹⁴ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹	C	HS-GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
80	2,4-dimethylheptan-1-ol	98982-97-9	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
81	2,4-Xylenol	105-67-9	Flower : Baydar et al. (scent) ²¹⁴ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹	C	HS-GC-MS
82	2,5-Octadiene	63216-69-3	EO : Shamspur ²⁰⁷	C	GC-MS
83	2,6,10,14-Tetramethylhexadecane/ Phytane	638-36-8	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	B	GC-FID, GC-MS, KI
84	2,6-dimethoxyphenol	91-10-1	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
85	2,7,10-trimethyldodecane	74645-98-0	Flower : Rusanov et al. ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹	C	GC-MS
86	2-amylfuran/2-pentylfuran	3777-69-3	EO : Bayrak et al. ¹⁹³	B	GC-FID, GC-MS, KI
87	2-butanol	78-92-2	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Kovats ¹⁸⁸	B	GC-FID, GC-MS, KI
88	2-Butanone,3-hydroxy	51555-24-9	EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
89	2-butylfuran	4466-24-4	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
90	2-Chloro-1,1-diethoxyethane	621-62-5	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
91	2-Chloroethyl-vinyl sulphide	81142-02-1	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
92	2-cyclopenten-1-one	930-30-3	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
93	2-decen-1-ol	22104-80-9	Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸	C	GCxGC-MS
94	2-docosanone	77327-11-8	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
95	2-dodecanol	10203-28-8	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
96	2-dodecanone	6175-49-1	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
97	2-Ethoxybutane	2679-87-0	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
98	2-Ethylhexanoic acid	149-57-5	Petal : Özel et al. ²¹⁸	C	GCxGC-MS
99	2-furfurol	98-00-0	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
100	2-heneicosanone	22589-04-4	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
101	2-hentriacontanone	34345-07-8	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) (1970) ^{221,222} Bud : Stoianova-Ivanova et al. (1970) ²²²	B	GC-MS, IR, UV, RMN
102	2-heptacosanone	7796-19-2	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) (1970) ^{221,222} Bud : Stoianova-Ivanova et al. (1970) ²²²	B	GC-MS, IR, UV, RMN
103	2-heptadecanol	16813-18-6	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
104	2-Heptadecanone	2922-51-2	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹ EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
105	2-heptanol	543-49-7	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
106	2-hexacosanone	77327-12-9	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
107	2-Hexenal	6728-26-3	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Erbas et al. ¹⁸² Concrete : Kiralan ²²³ Abs : Kiralan ²²³	B	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
108	2-hexyl-1-decanol	2425-77-6	Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸	C	GCxGC-MS
109	2-Hydroxy ursolic acid	X	Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	B	GC-MS, IR
110	2-methoxyphenol	90-05-1	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
111	2-Methoxy-trimethyl-phenol	X	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
112	2-Methyl-7-nonadecene	X	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹	C	GC-MS
113	2-methyl-butan-1-ol	137-32-6	EO : Kovats ¹⁸⁸ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵	B	GC-MS and RMN
114	2-nonacosanone	17600-99-6	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) (1970) ^{221,222} Bud : Stoianova-Ivanova et al. (1970) ²²²	B	GC-MS, IR, UV, RMN
115	2-nonadecanone	629-66-3	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
116	2-nonanol	628-99-9	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ¹⁶⁰ Abs : Reverchon et al. ²¹² EO : Boelens et al. ²⁰⁵ , Nicolov et al. ¹⁴¹	A	GC-MS, Standard
117	2-octacosanone	X	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) (1970) ^{221,222} Bud : Stoianova-Ivanova et al. (1970) ²²²	B	GC-MS, IR, UV, RMN
118	2-octadecanone	7373-13-9	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
119	2-Octyl benzoate	6938-51-8	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
120	2-pentacosanone	75207-54-4	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
121	2-Pentadecanol		EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
122	2-pentadecanone	2345-28-0	EO : Kovats ¹⁸⁸ , Lawrence ¹²⁷	B	GC-MS and RMN
123	2-pentatriaconanone	X	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
124	2-Phenethyl acetate/2-penylethyl acetate	103-45-7	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ Flower : Baser et al. (scent) ¹⁸⁷ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Joulain ²⁰⁰ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Jirovets et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Baydar et al. (Jeobp) ²¹⁴ , Baydar et al. (TEOP) ¹⁸¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ¹⁶⁰ , Kurkcuglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴	A	GC-FID, GC-MS, KI, GCxGC-MS, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Abs : Reverchon et al. ²¹² , Watanabe et al. ¹³⁴ , Wanner et al. ²¹⁶ , Petal : Özel et al. ²¹⁸ Bud : Oka et al. ²²⁵		
125	2-phenyl acetaldehyde	122-78-1	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ , Erbas et al. ¹⁸² Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹³² , Kiralan ²²³ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Baydar et al. (scent) ²¹⁴ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³	B	HS-GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, KI, IR, RMN
126	2-Phenylethyl-O-beta-D-galactoside	X	Petal : Straubinger et al. ¹⁸⁵	B	MS,UV, IR, RMN
127	2-Phenylethyl-O-beta-D-glucopyranoside	X	Petal : Straubinger et al. ¹⁸⁵	B	MS,UV, IR, RMN
128	2-Piperidine carboxylic acid	4043-87-2	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
129	2-propen-1-ol	513-42-8	EO : Bayrak et al. ¹⁹³	B	GC-FID, GC-MS, KI
130	2-tetracosanone	X	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
131	2-tetradecanone	2345-27-9	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
132	2-Tetrahydro-furfuryl isothiocyanate	36810-87-4	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
133	2-triacontanone	X	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) (1970) ^{221,222} Bud : Stoianova-Ivanova et al. (1970) ²²²	B	GC-MS, IR, UV, RMN
134	2-tricosanone	7320-54-9	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
135	2-tridecanol	1653-31-2	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
136	2-tridecanone	593-08-8	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Lawrence ¹²⁷ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
137	2-tritriacontanone	75207-55-5	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
138	2-Undecanol	1653-30-1	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
139	2-Undecanone	112-12-9	EO : Kovats ¹⁸⁸ , Lawrence ¹²⁷	B	GC-MS and RMN
140	3-(4-methyl-3-pentenyl)-2-buten-4-olide	150669-53-7	Abs : Ohloff et Demole ¹²⁸	C	GC-MS
141	3,4-dimethyl-1,5-heptadiene	X	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
142	3,4-dimethylphenol	95-65-8	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
143	3,5-Dimethoxy toluene	4179-19-5	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Bergougnoux et al. ²²⁶ Sepal : Bergougnoux et al. ²²⁶	C	GC-MS
144	3,5-dimethylphenol	108-68-9	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
145	3,7,11-trimethyl,1,3,6,10-Dodecatetraene (Z,E)	26560-14-5	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
146	3-hydroxy beta damascone	56915-02-7	Abs : Ohloff et Demole ¹²⁸ EO : Ohloff et al. ²²⁷	C	GC-MS
147	3-hydroxy-3-methylglutaric acid	503-49-1	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
148	3-Hydroxy-7,8-didehydro-beta-ionol 9-O-beta-D-glucopyranoside	X	Petal : Straubinger et al. ¹⁸⁵	B	MS,UV, IR, RMN
149	3-hydroxy-7,8-dihydro-beta-ionol 3-O-beta-D-glucopyranoside	X	Petal : Straubinger et al. ¹⁸⁵	B	MS,UV, IR, RMN
150	3-Hydroxy-7,8-dihydro-beta-ionol 9-O-beta-D-glucopyranoside	X	Petal : Straubinger et al. ¹⁸⁵	B	MS,UV, IR, RMN
151	3-methoxycatechol	934-00-9	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
152	3-methoxyphenol	150-19-6	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
153	3-methyl-2-buten-1-ol / prenol	556-82-1	EO : Kovats ¹⁸⁸ Flower : Joulain ²⁰⁰	B	GC-MS and RMN
154	3-methyl-2-cyclopenten-1-one	2758-18-1	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
155	3-methyl-4-(3-methyl-2-butenyl)-2-buten-4-olide	X	Abs : Ohloff et Demole ¹²⁸	C	GC-MS
156	3-methylbutanal	590-86-3	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN
157	3-methyltetradecane	18435-22-8	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ¹⁶⁰ CO ₂ : Reverchon et al. ²¹²	A	MS, Standard
158	3-Octanol	589-98-0	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ¹⁶⁰ CO ₂ : Reverchon et al. ²¹²	A	MS, Standard
159	3-Octanone	106-68-3	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
160	4 Unknowns	X	Abs : Saint-Lary ⁷⁰	C	UHPLC-QTOF
161	4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene	19945-61-0	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Joulain ²⁰⁰	C	GC-MS
162	4-Ethylbenzoic acid	619-64-7	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
163	4-Galloylquinic acid	110170-37-1	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
164	4-hydroxybutanoic acid	591-81-1	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
165	4-isopr(op)enyl toluene	7399-49-7	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
166	4-Isopropenyl benzaldehyde	10133-50-3	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
167	4-methoxyphenol	150-76-5	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
168	4-methyl guaiacol	93-51-6	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
169	4-Methylpentan-1-ol/ Isohexanol	626-89-1	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
170	4-terpineol	562-74-3	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , verma EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Lawrence ¹²⁷ , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² Petal : Özel et al. ²¹⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶	B	GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, KI, IR, RMN
171	4-vinyl guaiacol/2-methoxy-4-vinylphenol	7786-61-0	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
172	4-vinylanisole	637-69-4	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
173	5,3'-Dihydroxy-7,8-dimethoxy flavone	X	Flower : Li et al. (extrait SFE) ²²⁸	C	SFE/HPCCC-HPLC-MS
174	5-Hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxyflavone	2174-59-6	Flower : Li et al. (extrait SFE) ²²⁸	C	SFE/HPCCC-HPLC-MS
175	5-hydroxymethyl furfural	67-47-0	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
176	5-methyl furfural	620-02-0	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
177	5-nonadecen-1-ol	X	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹	C	GC-MS
178	6,9-Heptadecadiene	81265-03-4	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹	C	GC-MS
179	6-methyl-5-hepten-2-ol/ sulcatol	1569-60-4 /4630-06-2	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Kovats ¹⁸⁸ , Lawrence ¹²⁷	B	GC-FID, GC-MS, KI
180	6-methyl-5-hepten-2-one/ sulcatone	110-93-0	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Garnero ¹³² , Anac et al. ¹¹⁸ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI, IR RMN
181	7-heptadecene	54290-12-9	EO : Kovats ¹⁸⁸	C	GC-MS
182	8-dodecenol	40642-40-8	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
183	8-heptadecene	2579-04-6	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Shamspur et al. ²⁰⁷ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Surburg et al. (scent) ²²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
184	9-Heneicosene	Z : 39836-21-0 E :	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
185	9-methylheneicosane	X	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	C	GC-MS
186	9-nonadecene	E : 31035-07-1 Z : 18435-45-5	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Joulain ²⁰⁰ , Surburg et al. (scent) ²²⁹ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Ohloff et Demole (Z) ¹²⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Baydar et al. (TEOP) ¹⁸² , Antonova et al. ¹⁶⁶	B	HS-GC-MS, KI
187	9-tetracosene	X	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
188	9-tricosene/muscalure	27519-02-4	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	B	GC-FID, GC-MS, KI
189	9Z-Octadecenamide	301-02-0	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
190	Acetaldehyde	75-07-0	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Kovats ¹⁸⁸ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnerio ¹³² , Mann et al. ¹⁶¹ Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	B	GCxGC-MS, GC-MS, RMN, HS-GC-MS
191	Acetaldehyde diethyl acetate	105-57-7	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN
192	Acetate de methyle	79-20-9	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	HS-GC-MS
193	Acetate d'ethyle	141-78-6	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mann et al. ¹⁶¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
194	Acetic acid	64-19-7	Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ Waste : Akgül et al. ²⁰⁹ Abs : Anac et al. ¹¹⁸	B	GCxGC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
195	Acetone	67-64-1	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	HS-GC-MS
196	Acetone	67-64-1	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Kovats ¹⁸⁸ Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
197	Acetyl eugenol	93-28-7	EO : Jirovetz et al. ¹⁹⁴ Concrete : Naves ¹¹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
198	acid 2-furancarboxylic	88-14-2	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
199	acid arachidic	506-30-9	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
200	acid behenic	112-85-6	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Hadjieva et al. ²³⁰ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, UV, RMN
201	acid caprylic	124-07-2	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Watanabe et al. ¹³⁴ Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GCxGC-MS, GC-MS, RMN
202	acid cerotic	506-46-7	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Hadjieva et al. ²⁰⁴ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, UV, RMN
203	acid decanoic/ capric	334-48-5	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
204	acid dodecanoic/lauric	143-07-7	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GCxGC-MS, GC-MS
205	acid glutamic	56-86-0	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS
206	acid glycolic	79-14-1	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ Waste : Akgül et al. ²⁰⁹ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	LC-MS, GC-MS
207	acid heneicosanoic	2363-71-5	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
208	acid heptacosanoic	7138-40-1	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Hadjieva et al. ²⁰⁴ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, UV, RMN
209	acid heptadecanoic/margaric	506-12-7	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	GC-MS
210	acid hydroxybutyric	300-85-6	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS
211	acid lactic	50-21-5	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS
212	acid lignoceric	557-59-5	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Hadjieva et al. ²³⁰ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, UV, RMN

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
213	acid linoleic	60-33-3	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	UHPLC-ESI-MS, GC-MS, KI
214	acid melissic	506-50-3	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
215	acid montanic	506-48-9	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Hadjieva et al. ²⁰⁴ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, UV, RMN
216	acid nonacosanoic	4250-38-8	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
217	acid nonadecanoic	646-30-0	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
218	acid nonanoic/ acid pelargolic	112-05-0	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Naves ¹¹⁶ Abs : Naves ¹¹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
219	acid Oleic	112-80-1	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	GC-MS
220	acid palmitic/ hexadecanoic	57-10-3	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Lawrence ¹²⁷ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	UHPLC-ESI-MS, GCxGC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
221	acid pentacosanoic	506-38-7	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Hadjieva et al. ²⁰⁴ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, UV, RMN
222	acid pentadecanoic	1002-84-2	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴		
223	acid phenylacetic	103-82-2	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ Concrete : Naves ¹¹⁶ Abs : Naves ¹¹⁶	C	LC-MS, GC-MS
224	acid stearic	57-11-4	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	UHPLC-ESI-MS, GC-MS
225	acid tetradecanoic/ myristic	544-63-8	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
226	acid tricosanoic	2433-96-7	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Hadjieva et al. ²⁰⁴ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, UV, RMN
227	Adenosine	58-61-7	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
228	Alanine	302-72-7	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	LC-MS, GC-MS
229	Aldehyde salicylic	90-02-8	EO : Nicolov et al. ¹⁴¹	C	GC-MS
230	Allo-aromadandrene	X	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
231	allo-Ocimene	673-84-7	EO : Kiralan ²²³	C	SPME-GC-MS
232	alpha amyirin	638-95-9	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
233	alpha cadinene	24406-05-1	EO : Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
234	Alpha cadinol	481-34-5	EO : Boelens et al. ²⁰⁵	C	GC-MS
235	alpha cyclogeraniol	6627-74-3	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
236	alpha damascenone	35044-63-4	Hydrosol : Agarwal et al. ²²⁰ EO : Demole et al. ²¹⁵ , Ohloff et Demole ¹²⁸	B	GC-MS, IR, RMN, UV, HS-GC-MS
237	alpha damascone	24720-09-0	EO : Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Ohloff et Demole ¹²⁸ , Ohloff et al. ²²⁷	B	GC-FID, GC-MS, KI
238	alpha farnesene	502-61-4	Flower : Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸	B	HS-GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Kovats ¹⁸⁸ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Lawrence ¹²⁷ , Shamspur et al. ²⁰⁷ Petal : Özel et al. ²¹⁸		
239	alpha hexylcinnamaldehyde	101-86-0	Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸	C	GCxGC-MS
240	alpha himachalene	X	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
241	Alpha Humulene	6753-98-6	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Kiralan ²²³ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ¹⁸¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Hydrosol : Verma et al. ²¹¹ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Kiralan ²²³	B	GC-FID, GC-MS, KI, HS-GC-MS
242	Alpha Ionone	127-41-3	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
243	Alpha muurolene	31983-22-9	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	GC-MS
244	alpha phellandrene	99-83-2	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
245	alpha pinene	80-56-8	Flower : Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²¹⁴ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garnero ¹³² , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Kiralan ²²³ , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Antonova et	A	GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			al. ¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ¹⁶⁰ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ CO ₂ : Reverchon et al. ²¹² , Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva- Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Kiralan ²²³ Feuilles : Caissard et al. ²²⁴ Sepals : Caissard et al. ²²⁴ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³		
246	Alpha santalene	512-61-8	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
247	alpha selinene	473-13-2	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Verma et al. ²⁰³ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³	B	GC-FID, GC-MS, KI, HS-GC-MS
248	alpha terpinene	99-86-5	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Garnero ¹³² , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Kiralan ²²³ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³ Concrete : Kiralan ²²³ Abs : Kiralan ²²³ Flower : Erbas et al. ¹⁸²	B	GC-FID, GC-MS, KI, IR, UV, RMN
249	Alpha terpineol	98-55-5	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Zhao et al. ²³¹ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Lawrence ¹²⁷ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Abs : Ayci et al. ¹³⁷ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ Petal : Özel et al., ²¹⁸ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹	B	GC-MS, GCxGC- MS, KI
250	alpha-copaene	3856-25-5	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
251	alpha-cubebene	17699-14-8	EO : Jirovetz et al. ¹⁹⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
252	alpha-eudesmol	473-16-5	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Surburg et al. (scent) ²²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
253	alpha-fenchene	471-84-1	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
254	alpha-guaiene	3691-12-01	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Lawrence ¹²⁷ , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ¹⁶⁰ CO ₂ : Reverchon et al., ^{160,212} Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baser et al. (scent) ¹¹⁹ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³	A	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI, Standard
255	alpha-guaiol	18680-83-6	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
256	alpha-thujene	2867-05-2	EO : Kiralan ²²³	C	SPME-GC-MS
257	alpha-ylangene	14912-44-8	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN
258	Alphitolic acid	19533-92-7	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
259	Amyl acetate	628-63-7	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
260	Amyrin esters	X	Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	TLC, IR
261	anisole/methoxybenzene	100-66-3	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
262	Apigenin	520-36-5	Flower : Abdel-Hameed et al. ²³²	A	LC-ESI-MS (standard)
263	Aromadendrene	489-39-4	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Erbas et al. ¹⁸² Flower : Baydar et al. (scent) ²³³ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹	B	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
264	Azulene	275-51-4	EO : Garnero ¹²² , Kiralan ²²³ Concrete : Kiralan ²²³ Abs : Kiralan ²²³	C	SPME-GC-MS
265	Benzaldehyde	100-52-7	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ , Verma et al. ²⁰³ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Younis et al. ¹³⁹ , Verma et al. ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Garnero ¹²² , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Kiralan ²²³ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Baydar et al. (scent) ¹⁸² , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹	A	HS-GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, KI, Standard,

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Concrete : Reverchon et al. (SFE) ¹⁶⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Naves ¹¹⁶ , Kiralan ²²³ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} Abs : Younis et al. ¹³⁹ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Naves ¹¹⁶ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Kiralan ²²³ , Petal : Özel et al. ²¹⁸		
266	Benzeneacetic acid, 2-phenylethyl ester/ Phenylethyl phenylacetate	102-20-5	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
267	Benzoic acid	65-85-0	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Nicolov et al. ¹⁴¹	C	GC-MS
268	benzoic acid, phenyl ester	93-99-2	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
269	Benzophenone	119-61-9	Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸	C	GCxGC-MS
270	Benzothiazole	95-16-9	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
271	Benzyl 2-methyl butyrate	56423-40-6	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
272	Benzyl acetate	140-11-4	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² EO : Younis et al. ¹³⁹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Mann et al. ¹⁶¹ Abs : Younis et al. ¹³⁹ , Watanabe et al. ¹³⁴ Hydrosol : Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS, HS-GC- MS
273	Benzyl benzoate	120-51-4	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Lawrence ¹²⁷ , Shamspur et al. ²⁰⁷ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva- Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
274	benzyl beta-d-glucopyranoside	4304-12-5	Petal : Straubinger et al. ¹⁸⁵	B	MS,UV, IR, RMN
275	Benzyl iso-valerate	103-38-8	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
276	Benzyl methyl ether	538-86-3	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Kovats ¹⁸⁸ , Mann et al. ¹⁶¹	B	GC-FID, GC-MS, KI
277	Benzyl propionate	122-63-4	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
278	benzyl tiglate	67674-41-3	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Adams ²⁰² , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Ohloff et al. ²²⁷	B	GC-FID, GC-MS, KI
279	Benzyl valerate	10361-39-4	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
280	Benzylic alcohol/ Benzyl alcohol	100-51-6	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Abs : Ayci et al. ¹³⁷ , Younis et al. ¹³⁹ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² Flower : Baser et al. (scent) ¹⁸⁷ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Baydar et al. (scent) ²³³ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Younis et al. ¹³⁹ , Lawrence ¹²⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Kiralan ²²³ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Concrete : Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸²	B	GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, KI
281	beta amyryn	559-70-6	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴ EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI, IR
282	Beta bergamotene	X	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
283	beta bourbonene	5208-59-3	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
284	Beta Damascenone	23696-85-7	Flower : Baser et al. (scent) ¹⁸⁷ , EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Mirzaei et al. ²³⁴ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnera ¹²² , Mann et al. ¹⁶¹ , Lawrence ¹²⁷ , Ohloff et al. ¹³⁰ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Abs : Ohloff et Demole ¹²⁸ Hydrosol : Agarwal et al. ²²⁰ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³	B	HS-GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
285	beta damascone	35044-68-9	EO : Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Ohloff et Demole ¹²⁸ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Ohloff et al. ¹³⁰ Concrete : Anac et al. ¹³⁶ Abs : Anac et al. ¹³⁶	B	GC-MS and RMN
286	beta elemene	515-13-9	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²¹¹ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Kiralan ²²³ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Surburg et al. (scent) ²²⁹ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Kiralan ²²³ Concrete : Kiralan ²²³	B	GC-FID, GC-MS, KI
287	beta eudesmol	473-15-4	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Shamspur et al. ²⁰⁷ Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Surburg et al. (scent) ²²⁹ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
288	beta fenchol	22627-95-8	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Nunes et al. ²¹⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
289	beta gurjunene	73464-47-8	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
290	beta himachalene	1461-03-6	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
291	beta ionone	79-77-6	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² EO : Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , Anac et al. ¹³⁶ , Ohloff et al. ¹³⁰ Concrete : Anac et al. ¹³⁶ Abs : Anac et al. ¹³⁶	C	GC-MS
292	beta phellandrene	555-10-2	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Caissard et al. (scent) ²²⁴ Sepals : Caissard et al. ²²⁴ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kiralan ²²³ Abs : Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹²² , Kiralan ²²³ Concrete : Kiralan ²²³	B	GC-FID, GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
293	beta pinene	127-91-3	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garner ²³⁵ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹³⁶ , Kiralan ²²³ , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Erbas et al. ¹⁸² Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Kiralan ²²³ Feuilles : Caissard et al. ²²⁴ Sepals : Caissard et al. ²²⁴ Bud : Oka et al. ²²⁵ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³	A	GC-FID, GC-MS, KI, Standard
294	beta selinene/eudesmene	17066-67-0	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al., ^{160,212} Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Verma et al. ²⁰³ , Shamspur et al. ²⁰⁷ Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Erbas et al. ¹⁸²	A	GC-FID, GC-MS, KI, Standard
295	beta terpineol	138-87-4	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
296	Beta ylangene	20479-06-5	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
297	beta-aminobutyric acid	541-48-0	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
298	beta-cadinene	523-47-7	EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
299	Beta-caryophyllene	87-44-5	EO : Baser et al. ¹³⁸ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Lawrence ¹²⁷ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ , Erbas et	A	GC-FID, GC-MS, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			al. ¹⁸² CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} , Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Kiralán ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²¹³ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹		
300	beta-coapene	18252-44-3	EO : Verma et al. ²⁰³ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³	C	HS-GC-MS
301	beta-cubebene	13744-15-5	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kiralán ²²³ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	B	GC-FID, GC-MS, KI
302	beta-Guaiene	88-84-6	EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
303	beta-methylcinnamaldehyde	1196-67-4	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
304	beta-thujene	28634-89-1	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
305	beta-zingiberene	X	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN
306	Betulonic acid	4481-62-3	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
307	Bis-HHDP-Hexose	113866-64-1	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
308	Borneol	464-43-7	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
309	Bornyl acetate	76-49-3	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
310	Butanal	123-72-8	EO : Garneró ¹²²	E	X
311	Butanoic acid	107-92-6	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ EO : Nicolov et al. ¹⁴¹	C	GC-MS
312	Butyl acetate	123-86-4	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
313	Butyl butyrate	109-21-7	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
314	Butyl tiglate	7785-66-2	EO : Jirovetz et al. ¹⁹⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
315	Butylated hydroxytoluene	128-37-0	Petal : Özel et al. ²¹⁸ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GCxGC-MS, GC-MS
316	Butyric acid neopentyl ester	X	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
317	C11-->C33 (sauf C32) dienes conjugués	X	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1971) ¹³¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
318	C30H62O secondary alcohol	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰	C	GC-MS
319	C32H66O secondary alcohol	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰	C	GC-MS
320	C33H68O secondary alcohol	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰	C	GC-MS
321	C34H68O Ketone	X	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
322	Caffeic acid	331-39-5	Leaf : Baydar et al. ²³³		
323	Calamenene	483-77-2	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
324	Callistric acid	5155-70-4	Concrete : Hadjieva ²⁰⁴ , Stoianova-Ivanova ²³⁶	B	MS, IR, RMN
325	Campesterol	474-62-4	Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	B	GC-MS, IR
326	Camphene	79-92-5	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² Sepals : Caissard et al. ²²⁴ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnerio ¹²² , Mann et al. ¹⁶¹ , Anac et al. ¹³⁶ , Kiralan ²²³ Abs : Anac et al. ¹³⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
327	Camphor	76-22-2	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
328	caproic acid	142-62-1	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ EO : Nicolov et al. ¹⁴¹	C	HS-GC-MS, GC-MS, RMN
329	Carotene beta	7235-40-7	Abs : Ulusoy et al. ¹⁴⁰	A	HPLC-UV (Standard)
330	Carvacrol	499-75-2	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
331	Carveol	99-48-9	EO : Boelens et al. ²⁰⁵	C	GC-MS
332	Carvomenthyl acetate	5256-66-6	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
333	Carvone	99-49-0	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Kreis et al. ²³⁷ , Ohloff et al. ²²⁷ Concrete : Anac et al. ¹¹⁸ Abs : Anac et al. ¹¹⁸	B	GC-FID, GC-MS, KI
334	Caryophyllene oxide	1139-30-6	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nunes et al. ²¹⁹ , Verma et al. ²⁰³ , Lawrence ¹²⁷ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI, HS-GC-MS
335	Caryophyllenol	32214-88-3	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
336	Catechin	154-23-4	Flower : Abdel-Hameed et al. ²³² Leaf : Baydar et al. ²³³	A	LC-ESI-MS (standard)
337	catechol	120-80-9	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
338	Cetyl acetate	629-70-9	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
339	Cetyl caprate	29710-34-7	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
340	Cetyl pelargonate	72934-15-7	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
341	Chlorogenic acid	327-97-9	Leaf : Baydar et al. ²³³		
342	Cholesterol	57-88-5	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
343	Cineole-1,4	470-67-7	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
344	Cinnamaldehyde	104-55-2	EO : Nicolov et al. ¹⁴¹ Concrete : Anac et al. ¹¹⁸ Abs : Anac et al. ¹¹⁸	C	GC-MS
345	Cinnamic acid	59085-15-3	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
346	Cinnamyl propionate	103-56-0	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
347	cis-2,6-dimethyl-2,6-octadiene	2492-22-0	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
348	cis-3-hexenol/ (Z)-3-hexen-1-ol	928-96-1	Hydrosol : These Labadie (<0,01%) ¹⁹⁰ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Lawrence ¹²⁷ , Garnero ¹²² , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Baydar et al. (scent) ²³⁸ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Abs : Anac et al. ¹¹⁸ , Wanner et al. ²¹⁶	B	GC-MS, KI
349	cis-beta-farnesene/ (Z)	28973-97-9	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Verma et al. ²⁰³ , Lawrence ¹²⁷ Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³	B	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
350	cis-dihydrocarvone	53796-79-5	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI, IR, RMN, UV
351	Cis-hex-3-enyl acetate /(Z)	3681-71-8	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² EO : Lawrence ¹²⁷ , Garnero ¹²²	C	GC-MS
352	cis-linalool oxide	1365-19-1	Hydrosol : These Labadie (<0,01%) ¹⁹⁰ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Garnero ¹²² , De Groot et al. ²⁰⁶ Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	B	GC-FID, GC-MS, KI
353	Cis-theaspirane	43126-21-2	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
354	Citronellal	106-23-0	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nunes et al. ²¹⁹ , Verma et al. ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Garnero ¹²² , Mann et al. ¹⁶¹ , Erbas et al. ¹⁸² , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Baydar et al. (scent) ²¹³ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³ Abs : Garnero ¹²² , Wanner et al. ²¹⁶ , Nicolov et al. ¹⁴¹	B	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
355	Citronellal diethyl acetate	71662-17-4	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
356	Citronellic acid	502-47-6	Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
357	Citronellol	106-22-9	Hydrosol : Hamed et al.²³⁹, These Labadie¹⁹⁰, Kurkcuoglu et al.¹³⁸, Ulusoy et al.¹⁴⁰, Verma et al.²¹¹, Verma et al. (Natural Product)²⁰³, Erbas et al.¹⁸² Flower : Zhao et al.²³¹, Baser et al. (scent)¹¹⁹, Brunke et al. (scent)¹⁹², Caissard et al. (scent)²²⁴, Rusanov et al.¹⁹¹, Mohsen et al. (scent)¹⁹⁵, Rusanov et al. (food chemistry)¹⁸³, Baydar et al. (scent)²⁴⁰, Erbas et al.¹⁸², Joulain²⁰⁰, Baydar et al. (Turk J Agric)¹⁸¹, Bergougroux et al.²²⁶, Surburg et al. (scent)²²⁹ EO : Zhao et al.²³¹, Baser et al.²¹⁷, Bayrak et al.¹⁹³, Mostafavi et al.¹⁸⁴, Özel et al.²¹⁸, Rusanov et al.¹⁹¹, Demole et al.²¹⁵, Sharma et al.²⁰¹, Jirovetz et al.¹⁹⁴, Manouchehri et al.¹⁹⁶, Younis et al.¹³⁹, Adams²⁰², Ohloff et al.¹²⁸, Rasouli et al.²⁴¹, Mirzaei et al.²³⁴, Nunes et al.²¹⁹, Ulusoy et al.¹⁴⁰, Verma et al.²¹¹, Verma et al. (Natural Product)²⁰³, Hadjieva et al. (Rivista)²⁰⁴, Boelens et al.²⁰⁵, Lawrence¹²⁷, Nicolov et al.¹⁴¹, Babu et al.¹⁹⁷, Garnero¹²², Mann et al.¹⁶¹, De Groot et al.²⁰⁶, Anac et al.¹¹⁸, Kiralan²²³, Erbas et al.¹⁸², Kreis et al.²³⁷, Ohloff et al.²²⁷, Baydar et al.²⁴², Shamspur et al.²⁰⁷, Baydar et al. (Jeobp)²³³, Baydar et al. (TEOP)¹⁸¹, Antonova et al.¹⁶⁶, Staikov et al.²⁴³ Petal : Caissard et al.²²⁴, Özel et al.²¹⁸, Ohashi et al.¹³⁵ Concrete : Reverchon et al. (SFE)¹⁶⁰, Kurkcuoglu et al.¹³⁸, Watanabe et al.¹³⁴, Naves¹¹⁶, Kiralan²²³, Hadjieva (1979)²⁰⁴, Erbas et al.¹⁸² CO₂ : Reverchon et al.^{160,212}, Abs : Ayci et al.¹³⁷, Younis et al.¹³⁹, Ohashi et al.¹³⁵, Aydinli et al.¹²⁴, Kurkcuoglu et al.¹³⁸, Ulusoy et al.¹⁴⁰, Watanabe et al.¹³⁴, Nicolov et al.¹⁴¹, Naves¹¹⁶, Nedeltcheva-Antonova et al.¹²⁹, Wanner et al.²¹⁶, Kiralan²²³, Erbas et al.¹⁸² Bud : Oka et al.²²⁵ Wax : Watanabe et al.¹³⁴ Sepal : Bergougroux et al.²²⁶	A	GC-FID, GC-MS, HS-GC-MS, GC-O, KI, GCxGC-MS, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
358	Citronellyl acetate	150-84-5	Flower : Zhao et al.²³¹, Baser et al. (scent)¹¹⁹, Brunke et al. (scent)¹⁹², Rusanov et al.¹⁹¹, Mohsen et al. (scent)¹⁹⁵, Rusanov et al. (food chemistry)¹⁸³, Baydar et al. (scent)²¹³, Erbas et al.¹⁸², Joulain²⁰⁰, Baydar et al. (Turk J Agric)¹⁸¹ EO : Zhao et al.²³¹, Baser et al.²¹⁷, Bayrak et al.¹⁹³, Rusanov et al.¹⁹¹, Kovats¹⁸⁸, Demole et al.²¹⁵, Sharma et al.²⁰¹, Jirovetz et al.¹⁹⁴, Manouchehri et al.¹⁹⁶, Younis et al.¹³⁹, Mirzaei et al.²³⁴, Nunes et al.²¹⁹, Ulusoy et al.¹⁴⁰, Verma et al.²¹¹, Verma et al. (Natural Product)²⁰³, Hadjieva et al. (Rivista)²⁰⁴, Boelens et al.²⁰⁵, Lawrence¹²⁷, Nicolov et al.¹⁴¹, Garnero¹²², Mann et al.¹⁶¹, De Groot et al.²⁰⁶, Anac et al.¹¹⁸, Kiralan²²³, Antonova et al.¹⁶⁶ Petal : Caissard et al.²²⁴ Abs : Younis et al.¹³⁹, Watanabe et al.¹³⁴, Nedeltcheva-Antonova et al.¹²⁹, Wanner et al.²¹⁶, Kiralan²²³, Hydrosol : Verma et al.²¹¹, Verma et al. (Natural Product)²⁰³, Concrete : Watanabe et al.¹³⁴, Kiralan²²³	B	HS-GC-MS, GC-MS, GC-FID
359	Citronellyl benzoate	10482-77-6	Concrete : Watanabe et al.¹³⁴ Abs : Watanabe et al.¹³⁴ EO : Mann et al.¹⁶¹	C	GC-MS
360	Citronellyl butyrate	141-16-2	EO : Verma et al. ²⁰³	C	HS-GC-MS
361	Citronellyl decanoate/ citronellyl caprate	72934-06-6	Concrete : Watanabe et al.¹³⁴ Abs : Watanabe et al.¹³⁴ EO : Mann et al.¹⁶¹	C	GC-MS
362	Citronellyl formate	105-85-1	EO : Bayrak et al.¹⁹³, Mostafavi et al.¹⁸⁴, Jirovetz et al.¹⁹⁴, Manouchehri et al.¹⁹⁶, Nunes et al.²¹⁹, Verma et al.²⁰³, Lawrence¹²⁷, Mann et al.¹⁶¹, Antonova et al.¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. (SFE)^{160,212}, Watanabe et al.¹³⁴ CO₂ : Reverchon et al.^{160,212}, Abs : Watanabe et al.¹³⁴, Nedeltcheva-Antonova et al.¹²⁹, Wanner et al.²¹⁶ Hydrosol : Verma et al.	A	GC-FID, GC-MS, KI, HS-GC-MS, Standard
363	Citronellyl heptanoate	72934-17-9	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
364	Citronellyl hexanoate/ citronellyl caproate	10580-25-3	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
365	Citronellyl isovalerate	68922-10-1	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹	C	GC-MS
366	Citronellyl laurate	72934-07-7	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
367	Citronellyl myristate	X	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
368	Citronellyl nerate	X	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
369	Citronellyl nonanoate	X	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
370	Citronellyl octanoate/caprylate	72934-05-5	EO : Kovats ¹⁸⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS and RMN
371	Citronellyl palmitate	X	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
372	Citronellyl propionate	141-14-0	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹	C	GC-MS
373	Citronellyl stearate	28228-30-0	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
374	Cuminaldehyde	122-03-2	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
375	Cyanidin	528-58-5	Flower : Li et al. (extrait SFE) ²²⁸ , Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	SFE/HPCCC-HPLC-MS, UHPLC-ESI-MS
376	cyanidin 3, 5-diglucoside	2611-67-8	Petal : Kumar et al. (TLC +HPLC) ²⁴⁴ Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS, LC-MS
377	Cyanidin 3-O-rutinoside	28338-59-2	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
378	Cyanidin-O-deoxyhexoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
379	Cyanidin-O-pentoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
380	Cycloeicosane	296-56-0	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
381	Cycloheptanone	502-42-1	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
382	Cyclotetradecane	295-17-0	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
383	Damaurone C	X	Flower : Li et al. ²⁴⁵	C	LC-MS
384	Damaurone D	X	Flower : Li et al. ²⁴⁵	C	LC-MS
385	Damaurone E	X	Flower : Li et al. ²⁴⁵	C	LC-MS
386	decanal	112-31-2	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Nicolov et al. ¹⁴¹ Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	B	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴		
387	Decanal diethyl acetal	34764-02-8	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
388	Decane	124-18-5	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
389	dehydro-p-cymene	1195-32-0	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸	B	GC-FID, GC-MS, KI
390	Delphinidin	528-53-0	Flower : Li et al. (extrait SFE) ²²⁸ , Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	SFE/HPCCC-HPLC-MS, UHPLC-ESI-MS
391	Delphinidin-O-hexosyl-deoxyhexoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
392	Delphinidin-O-pentoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
393	delta 3 carene	13466-78-9	EO : Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
394	delta cadinene	483-76-1	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Kiralan ²²³ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³ Concrete : Kiralan ²²³ Abs : Kiralan ²²³ Flower : Erbas et al. ¹⁸²	B	GC-FID, GC-MS, KI, HS-GC-MS
395	Delta cadinol	36564-42-8	EO : Boelens et al. ²⁰⁵	C	GC-MS
396	delta damascone	57378-68-4	EO : Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Ohloff et al. ²²⁷	B	GC-MS and RMN
397	delta guaiol	X	EO : Boelens et al. ²⁰⁵	C	GC-MS
398	delta-elemene	20307-84-0	EO : Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Verma et al. ²⁰³	B	GC-FID, GC-MS, KI
399	delta-guaiene/alpha bulnesene/beta-Humulene	3691-11-0	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Lawrence ¹²⁷ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI, HS-GC-MS
400	delta-undecalactone	710-04-3	Petal : Ohashi et al. ¹³⁵ Abs : Ohashi et al. ¹³⁵	C	KI, GC-O
401	Demosterol	313-04-2	Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
402	Dibutyl phthalate	84-74-2	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN
403	Diethyl phthalate	84-66-2	Petal : Özel et al. ²¹⁸	C	GCxGC-MS
404	Diethylethanolamine	100-37-8	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS
405	Digalloyl-hexosyl-ellagic acid	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
406	Dihydro-alpha-terpinyl acetate	80-25-1	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
407	dihydro-beta-ionol	3293-47-8	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
408	dihydro-beta-ionone	17283-81-7	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
409	Dihydrocitronellyl acetate	20780-49-8	EO : Rasouli et al. ²⁴¹	B	GC-FID, GC-MS, KI
410	dihydrofuran (2,3)	1191-99-7	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
411	Dihydroxybenzoic acid (2,5 ?)	490-79-9	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
412	Dihydroxybenzoic acid methyl ether-O-hexoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
413	Dihydroxy-dodecadienoic acid	156368-99-9	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
414	Dillapiol	484-31-1	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
415	Di-O-galloyl-hexoside	23363-08-8	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴	C	LC-MS/MS
416	Di-O-GalloylHHDP hexose	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
417	Dioside 1	X	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS
418	Dioside 2	X	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS
419	Dipentene	138-86-3	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN
420	Diphenyl ether	101-84-8	Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸	C	GCxGC-MS
421	Di-tert-butyl-1-oxaspiro (4,5)-deca-6,9-diene-2,8-dione	82304-66-3	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
422	D-Limonene	5989-27-5	EO : Zhao et al. ²³¹ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Garnero ¹²² , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Kiralan ²²³ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Baydar et al. (scent) ²⁴⁰ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} , Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Wanner et al. ²¹⁶ , Kiralan ²²³ Feuilles : Caissard et al. ²²⁴ Sepals : Caissard et al. ²²⁴ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Bud : Oka et al. ²²⁵	A	GC-FID, GC-MS, GCxGC-MS, Standard
423	Docosanal	57402-36-5	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
424	Docosane	629-97-0	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Reverchon et al. (SFE) ¹⁶⁰	A	HS-GC-MS, GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garnero ¹²² , Anac et al. ¹¹⁸ , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva- Antonova et al. ¹²⁹ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸		
425	Docosanol	661-19-8	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Lawrence ¹²⁷	B	GC-MS, IR, RMN
426	Dodecanal	203-983-6	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
427	Dodecanal diethyl acetal	53405-98-4	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
428	dodecane	112-40-3	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nunes et al. ²¹⁹ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Erbas et al. ¹⁸² Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, GCxGC- MS, GC-FID, KI
429	Dodecanoic acid, ethyl ester/ Ethyl laurate	106-33-2	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
430	dotriacontanal	57878-00-9	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
431	Dotriacontane	544-85-4	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
432	Dotriacontene	X	Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	B	GC-MS, IR, RMN
433	E-beta-ocimene	3779-61-1	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ ,	A	HS-GC-MS, GCxGC-MS, GC-

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Jirovetz et al. ²⁴⁶ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Garnerio ¹²² , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Kiralan ²²³ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Kiralan ²²³ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} Abs : Kiralan ²²³ Flower : Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²⁴⁰ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Feuilles : Caissard et al. ²²⁴ Sepals : Caissard et al. ²²⁴ Petal : Özel et al. ²¹⁸		FID, GC-MS, KI, Standard
434	Eicosadiene	X	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
435	Eicosanal	2400-66-0	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
436	Eicosane	112-95-8	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Manoucheri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Garnerio ¹²² , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Erbas et al. ¹⁸² , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Baydar et al. (Jeobp) ²⁴⁰ , Baydar et al. (TEOP) ¹⁸¹ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²⁴⁰ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ , Erbas et al. ¹⁸² CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212}	A	HS-GC-MS, GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Erbas et al. ¹⁸² Petal : Özel et al. ²¹⁸ Hydrosol : Agarwal et al. ²²⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Erbas et al. ¹⁸² Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸		
437	Eicosanol (1)	629-96-9	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
438	Elemicine	487-11-6	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
439	Elemol	8024-27-9	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Surburg et al. (scent) ²²⁹ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
440	E-limonene oxide	6909-30-4	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HSGC-MS
441	Ellagic acid	476-66-4	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
442	epi-taraxastanol	X	Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
443	Epoxypinene	X	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
444	Epoxysterpinolene	X	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
445	Estragole	140-67-0	Flower : Joulain ²⁰⁰	C	HS-GC-MS
446	Ethanol	64-17-5	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnerio ¹²² , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al., ¹¹⁸ Baydar et al. (TEOP) ¹⁸¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Abs : Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Nicolov et al. ²⁴⁷ Concrete : Kurkcuoglu et al. ¹³⁸	C	GCxGC-MS, GC-MS, HS-GC-MS
447	Ethanolamine	141-43-5	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
448	Ethyl benzoate	93-89-0	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Mann et al. Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
449	Ethyl cinnamate	4192-77-2	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
450	Ethyl decanoate	110-38-3	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
451	Ethyl eugenol	74368-00-6	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
452	Ethyl geranate	13058-12-3	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
453	Ethyl linolenate	1191-41-9	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
454	Ethyl myristate	124-06-1	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
455	Ethyl nerate	32659-20-4	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
456	Ethyl nonanoate	123-29-5	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
457	Ethyl Octanoate	106-32-1	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
458	Ethyl pentadecanoate	41114-00-5	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
459	Ethyl salicylate	118-61-6	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
460	Ethyl stearate	111-61-5	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
461	Ethyl tridecanoate	28267-29-0	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
462	Ethylbenzoic acid	612-19-1	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
463	Ethylphosphonic acid	6779-09-5	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
464	Eucalyptol/1,8-cineole	470-82-6	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Mann et al. ¹⁶¹ , Kiralan ²²³ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Joulain ²⁰⁰ Sepals : Caissard et al. ²²⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
465	eudesmol acetate	X	EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
466	Eugenol	97-53-0	Hydrosol : Hamed et al. ²³⁹ , These Labadie ¹⁹⁰ , Agarwal et al. ²²⁰ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Erbas et al. ¹⁸² Flower : Zhao et al. ²³¹ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²⁴⁰ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ , Bergougnoux et al. ²²⁶ EO : Zhao et al. ²³¹ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nunes et al. ²¹⁹ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garnero ¹²² , Mann et	A	GC-MS, HS-GC-MS, GC-O, KI, GCxGC-MS, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² , Ohloff et al. ²²⁷ , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Baydar et al. (Jeobp) ²⁴⁰ , Baydar et al. (TEOP) ¹⁸¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Petal : Özel et al. ²¹⁸ , Ohashi et al. ¹³⁵ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Naves ¹¹⁶ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} Abs : Ayci et al. ¹³⁷ , Ohashi et al. ¹³⁵ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Naves ¹¹⁶ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Nicolov et al. ²⁴⁷ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² Hydrosol : Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Sepal : Bergougnoux et al. ²²⁶		
467	Eusupinin A	X	Petal : Kondo et al. ²⁴⁸	C	RMN
468	Farnesane	3891-98-3	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
469	Farnesol	4602-84-0 (melange d'isomeres)	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Abs : Ayci et al. ¹³⁷ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ EO : Baser et al. ¹⁸⁷ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nunes et al. ²¹⁹ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garner ¹²² , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Ohloff et al. ²²⁷ , Baydar et al. (Jeobp) ²⁴⁰ , Baydar et al. (TEOP) ¹⁸¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Erbas et al. ¹⁸² Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	A	GC-FID, GC-MS, KI
470	Farnesyl acetate	29548-30-9	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Mirzaei et al. ²³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
471	Ferulic acid	1135-24-6	Leaf : Baydar et al. ²³³		
472	Formaldehyde	50-00-0	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
473	Formic acid	64-18-6	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹ EO : Nicolov et al. ¹⁴¹	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
474	Formononetin	485-72-3	Flower : Li et al. (extrait SFE) ²⁴⁵	C	SFE/HPCCC-HPLC-MS
475	Fructose	57-48-7 (D)	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
476	Fucose	2438-80-4	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS
477	furfural	98-01-1	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹ EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS, HPLC-DAD
478	Gallic acid	149-91-7	Flower : Kumar et al. ²⁴⁹ , Abdel-Hameed et al. ²³² , Mohsen et al. ¹⁹⁵ , Baydar et al. ¹⁸¹ Leaf : Baydar et al. ¹⁸¹	A	LC-MS/MS, UHPLC-ESI-MS, HPLC-UV/Vis (Standard)
479	Gallic acid-di-hexose	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
480	Galloyl hexose malic acid I	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
481	Galloyl-bis-HHDP-hexose	100227-56-3	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
482	GalloylHHDP hexose	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
483	Galloyl-HHDP-glucose (3-O, 4,6-O)	117933-38-7	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
484	gamma cadinene	39029-41-9	EO : De Groot et al. ²⁰⁶	C	GC-MS
485	Gamma cadinol	X	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
486	gamma docosanolactone	X	Wax : Hadjieva et al. ²³⁰	B	GC-MS, IR, UV, RMN
487	gamma elemene	3242-08-8	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
488	gamma eudesmol	1209-71-8	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
489	gamma gurjunene	22567-17-5	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹	C	GC-MS
490	gamma heptacosanolactone	X	Wax : Hadjieva et al. ²³⁰	B	GC-MS, IR, UV, RMN
491	gamma hexacosanolactone	X	Wax : Hadjieva et al. ²³⁰	B	GC-MS, IR, UV, RMN
492	gamma octacosanolactone	X	Wax : Hadjieva et al. ²³⁰	B	GC-MS, IR, UV, RMN
493	gamma pentacosanolactone	X	Wax : Hadjieva et al. ²³⁰	B	GC-MS, IR, UV, RMN
494	gamma terpinene	99-85-4	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Kiralan ²²³ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} , Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Erbas et al. ¹⁸²	A	GC-FID, GC-MS, KI, Standard
495	gamma terpineol	586-81-2	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵	B	GC-FID, GC-MS, KI
496	gamma tetracosanolactone	X	Wax : Hadjieva et al. ²³⁰	B	GC-MS, IR, UV, RMN
497	gamma tricosanolactone	X	Wax : Hadjieva et al. ²³⁰	B	GC-MS, IR, UV, RMN

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
498	gamma-cadinene	1460-97-5	EO : Kovats ¹⁸⁸ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷	B	GC-MS and RMN
499	gamma-murolene	30021-74-0	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Lawrence ¹²⁷	B	GC-FID, GC-MS, KI
500	Geranial	5392-40-5	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats et al. ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nunes et al. ²¹⁹ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnerio ¹¹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²⁴⁰ , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} Abs: Ohashi et al. ¹³⁵ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ Petals : Caissard et al. ²²⁴ , Ohashi et al. ¹³⁵	A	GC-FID, GC-MS, GC-O, KI, GCxGC-MS, Standard
501	Geranic acid	459-80-3	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Kovats ¹⁸⁸ Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Erbas et al. ¹⁸² Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶	B	HS-GC-MS, GCxGC-MS, RMN, KI
502	Geraniol	106-24-1	Hydrosol : Hamed et al. ²³⁹ , These Labadie ¹⁹⁰ , Agarwal et al. ²²⁰ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Erbas et al. ¹⁸² Flower : Zhao et al. ²³¹ , Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food	A	GC, GC-MS, GC-O, KI, GCxGC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			chemistry)¹⁸³, Baydar et al. (scent)²⁴⁰, Erbas et al.¹⁸², Joulain²⁰⁰, Baydar et al. (Turk J Agric)¹⁸¹, Bergougnoux et al.²²⁶, Surburg et al. (scent)²²⁹ EO : Zhao et al.²³¹, Baser et al.²¹⁷, Mostafavi et al.¹⁸⁴, Bayrak et al.¹⁹³, Özel et al.²¹⁸, Rusanov et al.¹⁹¹, Kovats¹⁸⁸, Demole et al.²¹⁵, Sharma et al.²⁰¹, Jirovetz et al.¹⁹⁴, Manouchehri et al.¹⁹⁶, Younis et al.¹³⁹, Rasouli et al.²⁴¹, Mirzaei et al.²³⁴, Nunes et al.²¹⁹, Ulusoy et al.¹⁴⁰, Verma et al.²¹¹, Verma et al. (Natural Product)²⁰³, Hadjieva et al. (Rivista)²⁰⁴, Boelens et al.²⁰⁵, Lawrence¹²⁷, Nicolov et al.¹⁴¹, Babu et al.¹⁹⁷, Garnero¹³², Mann et al.¹⁶¹, De Groot et al.²⁰⁶, Anac et al.¹¹⁸, Kiralan²²³, Erbas et al.¹⁸², Ohloff et al.¹³⁰, Baydar et al.²⁴², Shamsapur et al.²⁰⁷, Baydar et al. (Jeobp)²⁴⁰, Baydar et al. (TEOP)¹⁸¹, Antonova et al.¹⁶⁶, Staikov et al.²⁴³, Petal : Caissard et al.²²⁴, Özel et al.²¹⁸, Ohashi et al.¹³⁵ Abs : Ayci et al.¹³⁷, Younis et al.¹³⁹, Ohashi et al.¹³⁵, Aydinli et al.¹²⁴, Kurkcuoglu et al.¹³⁸, Ulusoy et al.¹⁴⁰, Watanabe et al.¹³⁴, Nicolov et al.¹⁴¹, Naves¹¹⁶, Nedeltcheva-Antonova et al.¹²⁹, Wanner et al.²¹⁶, Nicolov et al.²⁴⁷, Kiralan²²³, Erbas et al.¹⁸², Bud : Oka et al.²²⁵ Concrete : Kurkcuoglu et al.¹³⁸, Watanabe et al.¹³⁴, Naves¹¹⁶, Kiralan²²³, Hadjieva (1979)²⁰⁴, Erbas et al.¹⁸² Wax : Watanabe et al.¹³⁴ Sepal : Bergougnoux et al.²²⁶		
503	geraniol oxide	X	Flower : Baser et al. (scent) ¹¹⁹	C	HS-GC-MS
504	Geranyl acetate	105-87-3	Hydrosol : These Labadie¹⁹⁰, Verma et al.²¹¹, Verma et al. (Natural Product)²⁰³ Concrete : Reverchon et al. (SFE)^{160,212}, Watanabe et al.¹³⁴, Hadjieva (1979)²⁰⁴ CO₂ : Reverchon et al.^{160,212} Abs : Ayci et al.¹³⁷, Younis et al.¹³⁹, Aydinli et al.¹²⁴, Watanabe et al.¹³⁴, Nicolov et al.¹⁴¹, Nedeltcheva-Antonova et al.¹²⁹, Nicolov et al.²⁴⁷, Khalid Shabbir et al.²⁵⁰ EO : Baser et al.²¹⁷, Bayrak et al.¹⁹³,	A	GC-FID, GC-MS, GCxGC-MS, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovets et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Younis et al. ¹³⁹ , Nunes et al. ²¹⁹ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garnero ¹³² , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Erbas et al. ¹⁸² , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Baydar et al. (Jeobp) ²⁴⁰ , Baydar et al. (TEOP) ¹⁸¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Surburg et al. (scent) ²²⁹ Petal : Caissard et al. ²²⁴ , Özel et al. ²¹⁸		
505	Geranyl Butyrate	106-29-6	EO : Nunes et al. ²¹⁹	B	GC-FID and GC-MS
506	Geranyl caprate/ geranyl decanoate	10471-94-0	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
507	Geranyl ethyl ether	40267-72-9	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
508	Geranyl formate	105-86-2	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nunes et al. ²¹⁹ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Hydrosol : Verma et al. ²¹¹ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
509	Geranyl Hexanoate	10032-02-7	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
510	Geranyl isobutyrate	2345-26-8	Abs : Nofal et al. ²⁵¹	C	GC-MS
511	Geranyl isovalerate	109-20-6	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
512	Geranyl laurate	72934-09-9	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
513	Geranyl myristate	X	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
514	Geranyl octanoate	51532-26-4	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
515	Geranyl oxide	X	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
516	Geranyl palmitate	3681-73-0	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
517	Geranyl propionate	105-90-8	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Verma et al. ²¹¹ Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	B	GC-FID, GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
518	Geranyl salicylate	X	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
519	geranyl stearate/ geranyl octadecanoate	28219-83-2	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
520	Geranyl tiglate	7785-33-3	EO : Garnero ¹³²	E	X
521	geranylacetone	3796-70-1	EO : Kovats ¹⁸⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS and RMN
522	Germacrene B	15423-57-1	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ Flower : Bergougnoux et al. ²²⁶ Sepal : Bergougnoux et al. ²²⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
523	Germacrene D	37839-63-7	EO : Baser et al. ²¹⁷ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Sharma et al. ²⁰¹ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Boelens et al. ²⁰⁵ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Lawrence ¹²⁷ , Kiralan ²²³ , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Joulain ²⁰⁰ , Bergougnoux et al. ²²⁶ Abs : Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Kiralan ²²³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ Sepal : Bergougnoux et al. ²²⁶	B	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
524	Glucose	50-99-7 (D)	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
525	Glycerol	56-81-5	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	LC-MS, GC-MS
526	Glyceryl monooleate	111-03-5	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
527	Glycine	56-40-6	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
528	Heneicosane	629-94-7	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} EO : Baser et al. ¹⁸⁷ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Nunes et al. ²¹⁹ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Garnero ¹³² , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Erbas et al. ¹⁸² , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Baydar et al. (Jeobp) ²⁴⁰ , Baydar et al. (TEOP) ¹⁸¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ ,	A	HS-GC-MS, GC-MS, GCxGC-MS, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Baydar et al. (scent) ²³³ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ CO ₂ : Reverchon et al., ^{160,212} Abs : Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Hydrosol : Agarwal et al. ²²⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸		
529	heneicosanol (1)	15594-90-8	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
530	Heneicosene	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴ EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
531	henicosanal	51227-32-8	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
532	Hentriacontanal	125507-60-0	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰	C	GC-MS
533	Hentriacontane	630-04-6	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. (1969) ¹³¹ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} Abs : Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹	A	MS, Standard
534	Hentriacontanoic acid	38232-01-8	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Wax : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
535	hentriacontene	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Abs : Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹¹⁷ Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	GC-MS
536	Heptacosan-14-ol	32116-10-2	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰	C	GC-MS
537	Heptacosanal	72934-03-3	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
538	Heptacosane	593-49-7	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al., ^{160,212} Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ ,	A	HS-GC-MS, GC-MS, GC-FID, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Kovats ¹⁸⁸ , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Concrete : Reverchon et al (SFE) ^{160,212} , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸		
539	Heptacosanol	2004-39-9	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
540	heptacosene	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Abs : Stoianova-Inova et al. ¹³¹ , Garnero ¹¹⁷ Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	GC-MS
541	Heptadecadiene	54264-04-9	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
542	Heptadecanal	629-90-3	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
543	Heptadecanol (1)	1454-85-9	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
544	Heptadecene	6765-39-5	EO : Garnero ¹¹⁷ , Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
545	heptanal	111-71-7	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Kiralan ²²³ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, KI, IR, UV, RMN
546	Heptanal diethyl acetal	688-82-4	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
547	Heptanoic acid	111-14-8	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GCxGC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
548	Heptenone	X	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
549	Heptylcyclohexane	5617-41-4	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
550	Hexacosanal	26627-85-0	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
551	Hexacosane	630-01-3	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ ,	A	HS-GC-MS, GC-MS, GC-FID, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Adams ²⁵² , Boelens et al. ²⁰⁵ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Concrete : Reverchon et al.(SFE) ^{160,212} Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸		
552	hexacosanol	506-52-5	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
553	hexacosene	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Abs : Stoianova-Inova et al. ¹³¹ , Garnero ¹¹⁷ Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	GC-MS
554	Hexadecadienoic acid	28290-73-5	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
555	Hexadecanal	629-80-1	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
556	hexadecane	544-76-3	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁵³ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Adams ²⁵² , Verma et al. ²¹¹ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Garnero ¹¹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Lawence ¹⁹⁸ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Baydar et al. (scent) ²¹⁴ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Hydrosol : Verma et al. ²¹¹ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸²	C	HS-GC-MS, GC-MS, GC-FID, KI
557	Hexadecyl octanoate/ palmityl octanoate/ cetyl caprylate	29710-31-4	Abs : Aydinli et al. ¹²⁴ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, KI
558	Hexanal	66-25-1	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ ,	B	GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Garnero ¹¹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Kiralan ²²³		
559	Hexanal diethyl acetal	3658-93-3	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
560	Hexatriacontane	630-06-8	EO : Nunes et al. ²¹⁹	E	X
561	Hexose	42752-07-8	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
562	Hexyl 2-methyl butyrate	10032-15-2	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
563	Hexyl acetate	142-92-7	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ EO : Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹¹⁷ Abs : Anac et al. ¹¹⁸	C	GC-MS
564	hexyl benzoate	6789-88-4	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
565	Hexyl isovalerate	10032-13-0	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
566	Hydroperoxide, 1-ethylbutyl	24254-56-6	Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	C	GC-MS
567	Hydroxyoctadecatrienoic acid	13s,9z,11e,15z : 87984-82-5 9s,10e,12z,15z : 89886-42-0	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
568	Inconnus dienes conjugués	X	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1971) ¹³¹	B	GC-MS, IR, UV, RMN
569	Indole	120-72-9	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
570	Isoamyl acetate	123-92-2	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
571	Isoamyl alcohol	123-51-3	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² EO : Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , De Groot et al. ²⁰⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
572	Isoamyl valerate	2050-09-1	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
573	Isoborneol	124-76-5	Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸	C	GCxGC-MS
574	Isobutanal	78-84-2	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	HS-GC-MS
575	Isobutanol	78-83-1	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
576	isogeraniol	5944-20-7	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
577	Isoleucine	73-32-5	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	LC-MS, GC-MS
578	Isomenthol	20752-33-4	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} Abs : Reverchon et al. ^{160,212}	A	MS, Standard
579	Isomenthone	491-07-6	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} EO : Kovats ¹⁸⁸ , Verma et al. ²¹¹ Hydrosol : Verma et al. ²¹¹	A	GC-MS, RMN, HS-GC-MS, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
580	Isooctyl formate	X	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
581	Isopropyl butyrate	638-11-9	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
582	Isopropyl myristate	110-27-0	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
583	Isopropyl palmitate/isopropyl hexadecanoate	142-91-6	Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
584	Isoquercitrin	482-35-9	Bud : Kwon et al. ²⁵⁴	B	MS +RMN+IR
585	Jasmone	488-10-8	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	B	HS-GC-MS, KI
586	Kaempferol	520-18-3	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴	C	LC-MS/MS
587	kaempferol 3-rutinosyl-7-arabinoside	X	Petal : Velioglu ²⁵⁵	D	HPLC-DAD
588	Kaempferol-3,7-hexose-rhamnoside	X	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴	C	LC-MS/MS
589	Kaempferol-3-galactosylarabinoside	X	Petal : Velioglu ²⁵⁵	D	HPLC-DAD
590	Kaempferol-3-glucosylarabinoside	X	Petal : Velioglu ²⁵⁵	D	HPLC-DAD
591	Kaempferol-3-O-hexoside	480-10-4	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴ , Abdel-Hameed et al. ²³² Leaf : Incerti et al. ²⁵⁶ Petals : Incerti et al. ²⁵⁶	C	LC-MS/MS
592	Kaempferol-3-O-pentoside/ kaempferol-3-arabinoside	99882-10-7	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴ , Mohsen et al. ¹⁹⁵ Petal : Velioglu ²⁵⁵	C	LC-MS/MS, HPLC-DAD
593	Kaempferol-3-O-rhamnoside/afzelin	482-39-3	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴ , Abdel-Hameed et al. ²³² , Bud : Kwon et al. ²⁵⁴ Leaf : Incerti et al. ²⁵⁶ Petals : Incerti et al. ²⁵⁶	C	LC-MS/MS
594	Kaempferol-3-O-rutinoside	17650-84-9	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴	C	LC-MS/MS
595	Kaempferol-3-rhamnosylgalactoside	301-19-9	Petal : Velioglu ²⁵⁵	D	HPLC-DAD
596	Kaempferol-3-rhamnosylglucoside	X	Petal : Velioglu ²⁵⁵	D	HPLC-DAD
597	Kaempferol-7-O-neohesperidoside / kaempferol-7-O-hexosyl-(1-2)deoxyhexoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
598	Kaempferol-O-deoxyhexoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
599	Kaempferol-O-galloyl-pentoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
600	Kaempferol-O-galloylrhamnoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
601	Kuromanin/ cyanidin 3-O-glucoside	47705-70-4	Bud : Kwon et al. ²⁵⁴ Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	B	MS +RMN+IR
602	Lacceric acid / dotriacontanoic acid	3625-52-3	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Wax : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
603	Lanost-7-en-3-one	5985-80-8	Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
604	Lanosta-8,24-dien-3-one	5539-04-8	Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
605	Lanosterol	79-63-0	Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
606	L-Asparagine	70-47-3	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
607	Lauric anhydride	645-66-9	Petal : Özel et al. ²¹⁸	C	GCxGC-MS
608	Lavandulyl acetate	25905-14-0	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
609	Ledol	577-27-5	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
610	Levoglucoangallate I	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	¹⁹⁵ C	UHPLC-ESI-MS
611	Linalool	78-70-6	Hydrosol : Hamed et al. ²³⁹ , These Labadie ¹⁹⁰ , Agarwal et al. ²²⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Petal : Özel et al. ²¹⁸ , Ohashi et al. ¹³⁵ EO : Zhao et al. ²³¹ , Baser et al. ²¹⁷ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ¹²⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Younis et al. ¹³⁹ , Ohloff et Demole ¹²⁸ , Nunes et al. ²¹⁹ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garnero ¹¹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² , Kreis et al. ²³⁷ , Ohloff et al. ²²⁷ , Baydar et Baydar ²⁴² , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Baydar et al. (Jeobp) ²¹⁴ , Baydar et al. (TEOP) ¹⁸¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²¹⁴ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ CO ₂ : Reverchon et al., ^{160,212} Abs : Younis et al. ¹³⁹ , Ohashi et al. ¹³⁵ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Nicolov et al. ²⁴⁷ , Kiralan ²²³ , Khalid Shabbir et al. ²⁵⁰ Sepals : Caissard et al. ²²⁴	A	GC-MS, GC-O, KI, GCxGC-MS, Standard
612	Linalyl oxide	7392-19-0	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
613	linalyl acetate	115-95-7	EO : Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Rasouli et al. ²⁴¹ , Verma et al. ²¹¹ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ Hydrosol : Verma et al. ²¹¹ Abs : Nicolov et al. ²⁴⁷ Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI, HS-GC-MS
614	Linalyl formate	115-99-1	Flower : Baydar et al. (scent) ²¹⁴ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹	C	HS-GC-MS
615	Linoleic acid ethyl ester	544-35-4	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	B	GC-FID, GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹		
616	Linoleic acid methyl ester	112-63-0	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
617	linolenic acid	463-40-1	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵ EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	UHPLC-ESI-MS, GC-MS, KI
618	Linolenic acid methyl ester	301-00-8	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
619	L-Leucine	61-90-5	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	LC-MS, GC-MS
620	Longifolene	475-20-7	Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸	C	GCxGC-MS
621	L-Serine	56-45-1	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
622	L-Threonine	72-19-5	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
623	L-Tyrosine	60-18-4	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
624	Lupenone	1617-70-5	Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
625	Lupeol	545-47-1	EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
626	luteolinidin (anthocyanin)	1154-78-5	Petal : Kumar et al. (TLC +HPLC) ²⁴⁴	C	LC-MS
627	Lysine	70-54-2	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS
628	Malic acid	6915-15-7	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
629	malvidin 3-acetylglucoside-4-vinylcatechol	X	Petal : Kumar et al. (TLC +HPLC) ²⁴⁴	C	LC-MS
630	Mannitol	69-65-8	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
631	m-cresol	108-39-4	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
632	Menthol	1490-04-6	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} EO : Kovats ¹⁸⁸ Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	A	HS-GC-MS, GC-MS, RMN, Standard
633	Menthone	89-80-5	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al., ^{160,212} EO : Kovats ¹⁸⁸ , Mann et al. ¹⁶¹ , Anac et al. ¹¹⁸	A	GC-MS, RMN, Standard
634	Menthyl acetate	89-48-5	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} EO : Kovats ¹⁸⁸ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	A	HS-GC-MS, GC-MS, RMN, Standard
635	Methanol	67-56-1	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ EO : Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹¹⁷	C	GC-MS, HS-GC-MS
636	Methanol	67-56-1	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
637	Methyl benzoate	93-58-3	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹ Bud : Oka et al. ²²⁵	B	GC-FID, GC-MS, KI
638	methyl bornyl ether	10395-54-7	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
639	Methyl citronellate	2270-60-2	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
640	methyl eugenol	93-15-2	Hydrosol : Hamed et al. ²³⁹ , These Labadie ¹⁹⁰ , Agarwal et al. ²²⁰ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Erbas et al. ¹⁸² Petal : Zhao et al. (Rose drinks) ²³¹ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² CO ₂ : Reverchon et al., ^{160,212} Abs : Ayci et al. ¹³⁷ , Younis et al. ¹³⁹ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² EO : Baser et al. ²¹⁷ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovets et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Younis et al. ¹³⁹ , Nunes et al. ²¹⁹ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garnerio ¹¹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² , Shamspur et al. ²⁰⁷ , Baydar et al. (Jeobp) ²¹⁴ , Baydar et al. (TEOP) ¹⁸¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Baser et al. (scent) ²¹⁷ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²³³ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ , Ohloff et al. ¹³⁰ , Bergougnoux et al. ²²⁶ Sepal : Bergougnoux et al. ²²⁶	A	GC-MS, KI, Standard
641	Methyl isoeugenol	93-16-3	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
642	Methyl Laurate	111-82-0	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
643	Methyl nonanoate	1731-84-6	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
644	Methyl Octanoate/ Methyl caprylate	111-11-5	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
645	Methyl pentadecanoate	7132-64-1	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
646	Methyl phenyl acetate	101-41-7	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212}	A	MS, Standard
647	Methyl Salicylate	119-36-8	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. ¹⁹⁵ (scent) ¹⁹⁵ EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
648	Methyl tetradecanoate	124-10-7	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
649	Methyl tridecanoate	1731-88-0	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
650	methylhentriacontan-2-one	X	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1969) (1970) ^{131,222} Bud : Stoianova-Ivanova et al. (1970) ²²²	B	GC-MS, IR, UV, RMN
651	Methylheptanone	2-Me-3-one : 13019-20-0 5-Me-3-one : 541-85-5	EO : Nicolov et al. ¹⁴¹ Abs : Anac et al. ¹¹⁸	C	GC-MS
652	Morpholine	110-91-8	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS
653	Myo-Inositol	87-89-8	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
654	Myricetin	529-44-2	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴	C	LC-MS/MS
655	Myristyl acetate	638-59-5	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
656	Myristyl caprylate	16456-36-3	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
657	Myristyl pelargonate/ Tetradecyl nonanoate	72934-14-6	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
658	myrtenal	564-94-3	EO : Boelens et al. ²⁰⁵	C	GC-MS
659	myrtenol	19894-97-4	EO : Boelens et al. ²⁰⁵	C	GC-MS
660	Myrtenyl acetate	35670-93-0	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212}	A	MS, Standard
661	N,N-Dibutylformamide	761-65-9	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
662	neo-allo-ocimene	3016-19-1	EO : Kiralan ²²³	C	SPME-GC-MS
663	Neral	106-26-3	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁵³ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Rasouli et al. ²⁴¹ , Mirzaei et al. ²³⁴ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹¹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Lawrence ¹²⁷ , Kiralan ²²³ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	A	GC-FID, GC-MS, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ , Erbas et al. ¹⁸² CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} , Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² Petal : Caissard et al. ²²⁴		
664	Neric acid/nerolic acid	4613-38-1	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	C	GCxGC-MS,
665	Nerol	106-25-2	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ , Agarwal et al. ²²⁰ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Erbas et al. ¹⁸² Flower : Zhao et al. ²³¹ , Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Baydar et al. (scent) ²³³ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ , Bergougroux et al. ²²⁶ Abs : Ayci et al. ¹³⁷ , Younis et al. ¹³⁹ , Ohashi et al. ¹³⁵ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Nofal et al. ²⁵¹ , Nicolov et al. ²⁴⁷ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² EO : Baser et al. ²¹⁷ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Sharma et al. ²⁵³ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Younis et al. ¹³⁹ , Nunes et al. ²¹⁹ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garnero ¹¹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , Anac et al. ¹¹⁸ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et Baydar ²⁴² , Baydar et al. (Jeobp) ²¹⁴ , Baydar et al. (TEOP) ¹⁸¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ , Staikov et al. ²⁴³ Petal : Caissard et al. ²²⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Ohashi et al. ¹³⁵ Concrete : Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Naves ¹¹⁶ , Kiralan ²²³ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ , Erbas et al. ¹⁸² , Ohloff et al. ²²⁷ Sepal : Bergougroux et al. ²²⁶	B	GC-FID, GC-MS, GC-O, KI, GCxGC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
666	nerol oxide	1786-08-9	Flower : Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Adams ²⁰² , Ohloff et Demole ¹²⁸ , Verma et al. ²¹¹ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Garnerio ¹¹⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Ohloff et al. ²²⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Hydrosol : Verma et al. ²¹¹ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
667	Nerolidol cis (Z)	3790-78-1	EO : Zhao et al. ²³¹ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Lawrence ¹²⁷ , Shamspur et al. ²⁰⁷ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
668	Nerolidol trans	40716-66-3	EO : Zhao et al. ²³¹ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Lawrence ¹²⁷ Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	B	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
669	Neryl acetate	141-12-8	Hydrosol : These Labadie (<0,01%), ¹⁹⁰ Abs : Ayci et al. ¹³⁷ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Nofal et al. ²⁵¹ , Kiralan ²²³ Flower : Brunke et al. ¹⁹² , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ¹⁸¹ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²¹¹ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Kiralan ²²³ , Shamspur et al. ²⁰⁷ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³	B	GC-FID, GC-MS, KI
670	Neryl butyrate	999-40-6	EO : Nunes et al. ²¹⁹	B	GC-FID and GC-MS
671	Neryl ethyl ether	22882-89-9	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
672	Neryl formate	2142-94-1	EO : Boelens et al. ²⁰⁵	C	GC-MS
673	Neryl laurate	X	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
674	Neryl octanoate	71648-18-5	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
675	Neryl propionate	105-91-9	EO : Nunes et al. ²¹⁹ Abs : Nofal et al. ²⁵¹	B	GC-FID and GC-MS
676	n-heptadecane	629-78-7	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ , Hadjieva	A	HS-GC-MS, GC-MS, GC-FID, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			(1979)²⁰⁴, Erbas et al.¹⁸², CO₂ : Reverchon et al.^{160,212}, Abs : Ayci et al.¹³⁷, Aydinli et al.¹²⁴, Kurkcuoglu et al.¹³⁸, Watanabe et al.¹³⁴, Nedeltcheva-Antonova et al.¹²⁹, Wanner et al.²¹⁶, Kiralan²²³, Erbas et al.¹⁸² Wax : Ayci et al.¹³⁷, Stoianova-Ivanova et al.¹³¹ Flower : Baser et al. (scent)¹¹⁹, Brunke et al. (scent)¹⁹², Caissard (scent)²²⁴, Rusanov et al.¹⁹¹, Rusanov et al. (food chemistry)¹⁸³, Baydar et al. (scent)²³³, Erbas et al.¹⁸², Joulain²⁰⁰, Baydar et al. (Turk J Agric)¹⁸¹, Surburg et al. (scent)²²⁹ EO : Mostafavi et al.¹⁸⁴, Rusanov et al.¹⁹¹, Kovats¹⁸⁸, Jirovetz et al.¹⁹⁴, Manouchehri et al.¹⁹⁶, Nunes et al.²¹⁹, Ulusoy et al.¹⁴⁰, Verma et al.²¹¹, Verma et al. (Natural Product)²⁰³, Hadjieva et al. (Rivista)²⁰⁴, Boelens et al.²⁰⁵, Lawrence¹²⁷, Babu et al.¹⁹⁷, Garnero¹¹⁷, Mann et al.¹⁶¹, De Groot et al.²⁰⁶, Anac et al.¹¹⁸, Kiralan²²³, Shamspur et al.²⁰⁷, Antonova et al.¹⁶⁶ Hydrosol : Verma et al.²¹¹ Cell : Pavlov et al.²⁰⁸		
677	n-nonadecane	629-92-5	Concrete : Reverchon et al. (SFE)^{160,212}, Kurkcuoglu et al.¹³⁸, Watanabe et al.¹³⁴, Hadjieva (1979)²⁰⁴, Erbas et al.¹⁸² CO₂ : Reverchon et al.^{160,212}, Abs : Ayci et al.¹³⁷, Aydinli et al.¹²⁴, Kurkcuoglu et al.¹³⁸, Ulusoy et al.¹⁴⁰, Watanabe et al.¹³⁴, Nedeltcheva-Antonova et al.¹²⁹, Wanner et al.²¹⁶ Wax : Ayci et al.¹³⁷, Stoianova-Ivanova et al. (1969)²²¹, Mladenova et al. (1983)²¹⁰, Reverchon et al. (SFE)^{160,212} EO : Baser et al.²¹⁷, Bayrak et al.¹⁹³, Mostafavi et al.¹⁸⁴, Özel et al.²¹⁸, Rusanov et al.¹⁹¹, Kovats¹⁸⁸, Sharma et al.²⁵³, Jirovetz et al.¹⁹⁴, Manouchehri et al.¹⁹⁶, Adams²⁰², Mirzaei et al.²³⁴, Nunes et al.²¹⁹, Ulusoy et al.¹⁴⁰, Verma et al.,²¹¹ Verma et al. (Natural Product)²⁰³, Hadjieva et al. (Rivista)²⁰⁴, Boelens et al.²⁰⁵, Lawrence¹²⁷, Babu et al.¹⁹⁷, Garnero¹¹⁷, Mann et al.¹⁶¹,	A	HS-GC-MS, GC-MS, GCxGC-MS, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			De Groot et al.²⁰⁶, Anac et al.¹¹⁸, Erbas et al.¹⁸², Shamspur et al.²⁰⁷, Baydar et al. (Jeobp)²¹⁴, Baydar et al. (TEOP)¹⁸¹, Antonova et al.¹⁶⁶ Flower : Baser et al. (scent)¹¹⁹, Brunke et al. (scent)¹⁹², Rusanov et al.¹⁹¹, Rusanov et al. (food chemistry)¹⁸³, Baydar et al. (scent)¹⁸¹, Erbas et al.¹⁸², Joulain²⁰⁰, Baydar et al. (Turk J Agric)¹⁸¹, Surburg et al. (scent)²²⁹ Petal : Özel et al.²¹⁸ Hydrosol : Agarwal et al.²²⁰, Kurkcuglu et al.¹³⁸, Verma et al.²¹¹, Verma et al. (Natural Product)²⁰³ Cell : Pavlov et al.²⁰⁸		
678	n-octadecane	593-45-3	Abs : Ayci et al.¹³⁷, Watanabe et al.¹³⁴, Nedeltcheva-Antonova et al.¹²⁹ Wax : Ayci et al.¹³⁷, Stoianova-Ivanova et al.¹³¹ EO : Bayrak et al.¹⁹³, Mostafavi et al.¹⁸⁴, Rusanov et al.¹⁹¹, Kovats¹⁸⁸, Sharma et al.²⁵³, Manouchehri et al.¹⁹⁶, Verma et al.²¹¹, Hadjieva et al. (Rivista)²⁰⁴, Boelens et al.²⁰⁵, Lawrence¹²⁷, Garnero¹¹⁷, Mann et al.¹⁶¹, De Groot et al.²⁰⁶, Anac et al.¹¹⁸, Shamspur et al.²⁰⁷, Antonova et al.¹⁶⁶ Flower : Rusanov et al.¹⁹¹, Rusanov et al. (food chemistry)¹⁸³, Baydar et al. (scent)²³³, Erbas et al.¹⁸², Baydar et al. (Turk J Agric)¹⁸¹ Hydrosol : Verma et al.²⁰³ Cell : Pavlov et al.²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al.¹³⁴, Erbas et al.¹⁸²	B	HS-GC-MS, GC-MS, GC-FID, KI
679	nonacosan-15-ol	2764-81-0	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰	C	GC-MS
680	nonacosanal	72934-04-4	Wax : Mladenova et al. (1983)²¹⁰, Watanabe et al.¹³⁴ Concrete : Watanabe et al.¹³⁴	C	GC-MS
681	Nonacosane	629-92-5	Wax : Ayci et al.¹³⁷, Stoianova-Ivanova et al. (1969)²²¹, Mladenova et al. (1983)²¹⁰, Reverchon et al. (SFE)^{160,212} CO₂ : Reverchon et al.^{160,212} Abs : Nedeltcheva-Antonova et al.¹²⁹ EO : Mostafavi et al.¹⁸⁴, Rusanov et al.¹⁹¹, Antonova et al.¹⁶⁶	A	HS-GC-MS, GC-MS, GC-FID, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ , Erbas et al. ¹⁸² Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸		
682	Nonacosane-5,8-diol	X	Wax : Stoianova-Ivanova et al. (1973) ²³⁰	B	GC-MS, IR, UV, RMN
683	nonacosanol	6624-76-6	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
684	nonacosene	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Abs : Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³² Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴ EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
685	Nonadecadiene	X	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
686	Nonadecanal	17352-32-8	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
687	Nonadecanol (1)	1454-84-8	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Wax : Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
688	Nonadiene	4900-30-5 (1,8)	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
689	Nonanal	124-19-6	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovets et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²⁵⁷ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹³² , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Nicolov et al. ²⁴⁷	B	HS-GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
690	Nonanal diethyl acetal	54815-13-3	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
691	Nonane	111-84-2	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
692	nonenyl phenyl ether	X	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
693	nonyl phenyl ether	X	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
694	Nootkatone	4674-50-4	EO : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
695	o-allyltoluene	1587-04-8	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
696	o-cresol	95-48-7	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} Waste : Akgül et al. ²⁰⁹ EO : Lawrence ¹²⁷	A	MS, Standard
697	Octacosanal	22725-64-0	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
698	Octacosane	630-02-4	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	B	HS-GC-MS, GC-MS, GC-FID, KI
699	Octacosanol	557-61-9	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
700	octacosene	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Abs : Stoianova-Inova et al. ¹³¹ , Garnerio ¹³² Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	GC-MS
701	Octadecanal	638-66-4	Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
702	Octadecanol (1)	112-92-5	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
703	Octanal	124-13-0	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Nicolov et al. ¹⁴¹ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
704	Octanal diethyl acetal	54889-48-4	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
705	Octyl benzoate	94-50-8	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
706	Octyl phenyl ether	1818-07-1	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
707	Octyle acetate	112-14-1	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
708	o-cymene	527-84-4	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212}	A	MS, Standard
709	o-hydroxybiphenyl	90-43-7	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
710	Oxalic acid, decyl 2-phenylethyl ester	X	Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	C	GC-MS
711	Oxalic acid, pentyl 2-phenylethyl ester	X	Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
712	p,alpha,alpha-trimethylbenzyl alcohol	1197-01-9	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN
713	Palmitic acid ethyl ester (hexadecanoic acid ethyl ester)	628-97-7	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-FID, GC-MS, KI
714	Palmitic acid methyl ester	112-39-0	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ EO : Mann et al. ¹⁶¹ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
715	p-anisaldehyde	123-11-5	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
716	para-menthen-9-al	29548-14-9	EO : Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Ohloff et al. ²²⁷	B	GC-MS and RMN
717	p-coumaric acid	501-98-4	Leaf : Baydar et al. ²⁴⁰	C	GC-MS
718	p-Coumaric acid O-hexoside	14364-05-7	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
719	p-cresol	106-44-5	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
720	p-cymene	99-87-6	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Garnerio ¹⁷⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Baydar et al. (scent) ²⁴⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, KI, HS-GC-MS
721	pentacosanal	58196-28-4	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
722	Pentacosane	629-99-2	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Adams ²⁰² , Nunes et al. ²¹⁹ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Shamspur et al. ²⁰⁷	A	HS-GC-MS, GC-MS, GC-FID, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Hydrosol : Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸		
723	pentacosanol	26040-98-2	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
724	pentacosene	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Abs : Stoianova-Inova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³² , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴ EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	C	GC-MS
725	pentadecanal	2765-11-9	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mann et al. ¹⁶¹ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
726	pentadecane	629-62-9	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ Flower : Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²⁴⁰ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Garnero ¹⁷⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Lawrence ¹²⁷ , Kiralan ²²³ , Shampur et al. ²⁰⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Kiralan ²²³	A	HS-GC-MS, GC-MS, GC-FID, KI, Standard
727	pentan-1-ol/ amyl alcohol	71-41-0	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Garnero ¹⁷⁷ , De Groot et al. ²⁰⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	B	GC-FID, GC-MS, KI
728	pentan-2-ol	6032-29-7	EO : Bayrak et al. ¹⁹³	B	GC-FID, GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
729	pentanal	110-62-3	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Garnero ¹⁷⁷ , De Groot et al. ²⁰⁶ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Abs : Anac et al. ¹¹⁸	B	GCxGC-MS, GC-MS, UV, IR, RMN
730	peonidin 3-glucoside	68795-37-9	Petal : Kumar et al. (TLC +HPLC) ²⁴⁴ , Velioglu ²⁵⁵	C	LC-MS
731	perillene	539-52-6	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Adams ²⁰² , Ohloff et al. ²²⁷ Abs : Ohloff et Demole ¹²⁸	B	GC-FID, GC-MS, KI
732	p-ethylstyrene	3454-07-7	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
733	Phenanthrene	85-01-8	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
734	Phenethyl 2-methylbutyrate	24817-51-4	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Ohloff et al. ²²⁷	B	GC-FID, GC-MS, KI
735	Phenethyl alcohol	60-12-8	Hydrosol : Hamed et al. ²³⁹ , These Labadie ¹⁹⁰ , Agarwal et al. ²²⁰ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Naves ¹¹⁶ , Erbas et al. ¹⁸² Bud : Banthorpe et al. ²⁵⁸ , Oka et al. ²²⁵ Flower : Zhao et al. ²³¹ , Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²⁴⁰ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Bergougnoux et al. ²²⁶ , Surburg et al. (scent) ²²⁹ EO : Zhao et al. ²³¹ , Baser et al. ²¹⁷ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Younis et al. ¹³⁹ , Mirzaei et al. ²³⁴ , Nunes et al. ²¹⁹ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Naves ¹¹⁶ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garnero ¹⁷⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. ²¹³ , Shamsapur et al. ²⁰⁷ , Baydar et al. (Jeobp) ²¹⁴ , Baydar et al.	A	GC-FID, GC-MS, HS-GC-MS, GC-O, KI, GCxGC-MS, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			(TEOP) ¹⁸¹ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Petal : Özel et al. ²¹⁸ , Ohashi et al. ¹³⁵ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Naves ¹¹⁶ , Kiralan ²²³ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ , Erbas et al. ¹⁸² Abs : Ayci et al. ¹³⁷ , Younis et al. ¹³⁹ , Ohashi et al. ¹³⁵ , Aydinli et al. ¹²⁴ , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Naves ¹¹⁶ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Nofal et al. ²⁵¹ , Nicolov et al. ²⁴⁷ , Kiralan ²²³ , Erbas et al. ¹⁸² , Khalid Shabbir et al. ²⁵⁰ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} Wax : Watanabe et al. ¹³⁴ Sepal : Bergougnoux et al. ²²⁶		
736	Phenethyl benzoate	94-47-3	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
737	Phenethyl caprylate	5457-70-5	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
738	Phenethyl formate	104-62-1	EO : Younis et al. ¹³⁹ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Abs : Younis et al. ¹³⁹ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Nofal et al. ²⁵¹ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	A	GC-FID with Standard
739	Phenethyl geraniate	X	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN
740	Phenethyl hexanoate	6290-37-5	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
741	Phenethyl isobutyrate	103-48-0	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² EO : Kovats ¹⁸⁸ , Ohloff et al. ²²⁷	B	GC-FID, GC-MS, KI
742	Phenethyl isovalerate	140-26-1	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
743	Phenethyl laurate	6309-54-2	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Boelens et al. ²⁰⁵	C	GC-MS
744	Phenethyl linoleate	X	EO : Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-MS, KI
745	Phenethyl myristate	72934-11-3	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
746	Phenethyl palmitate	72934-12-4	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
747	Phenethyl propionate	122-70-3	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
748	Phenethyl stearate	X	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
749	Phenethyl tiglate	55719-85-2	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
750	Phenethyl valerate	7460-74-4	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
751	phenol	108-95-2	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
752	Phenylalanine	150-30-1	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	LC-MS
753	Phenylalanine	673-06-3	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	UHPLC-ESI-MS, GC-MS
754	Phenylethyl caprate	61810-55-7	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
755	Phosphoric acid	7664-38-2	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
756	Phytone/ Hexahydrofarnesyl acetone/ 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	502-69-2	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
757	Pinellic acid/Trihydroxy-octadecaenoic acid	97134-11-7	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
758	Proline	147-85-3	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	UHPLC-ESI-MS, GC-MS
759	Propan-1-ol	71-23-8	EO : Garnerio ¹⁷⁷	E	X
760	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester Texanol B	74367-34-3	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
761	propionaldehyde/ aldehyde propionique	123-38-6	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹ EO : Nicolov et al. ¹⁴¹ Abs : Nicolov et al. ²⁴⁷	C	GC-MS, HPLC-DAD
762	Propionic acid	79-09-4	EO : Nicolov et al. ¹⁴¹	C	GC-MS
763	Pulegol	529-02-2	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212}	A	MS, Standard
764	Putrescine	333-93-7	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
765	p-xylene	106-42-3	Concrete : Kiralan ²²³	C	SPME-GC-MS
766	Pyrogallol	87-66-1	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
767	Quercetin	117-39-5	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴ , Abdel-Hameed et al. ²³² , Baydar et al. ¹⁸¹	A	LC-MS/MS, HPLC-UV/Vis (Standard)
768	Quercetin gentiobioside	7431-83-6	Bud : Kwon et al. ²⁵⁴	B	MS +RMN+IR
769	Quercetin-3-Arabinoside	572-30-5	Petal : Velioglu ²⁵⁵	D	HPLC-DAD
770	Quercetin-3-glucose-(1-->6)-gallic acid	X	Flower : Abdel-Hameed et al. ²³²	A	LC-ESI-MS (standard)
771	quercetin-3-glucosylgalactoside	X	Petal : Velioglu ²⁵⁵	D	HPLC-DAD
772	Quercetin-3-O-dipentoside	X	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴	C	LC-MS/MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
773	Quercetin-3-O-hexoside/ quercetin-3-glucoside	482-35-9	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴ , Abdel-Hameed et al. ²³² , Mohsen et al. ¹⁹⁵ Petal : Velioglu et al. ²⁵⁵ , Incerti et al. ²⁵⁶ Leaf : Incerti et al. ²⁵⁶	C	LC-MS/MS, HPLC-DAD
774	Quercetin-3-O-pentoside	549-32-6	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴ , Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	LC-MS/MS
775	Quercetin-3-O-rhamnoside	X	Flower : Abdel-Hameed et al. ²³² , Mohsen et al. ¹⁹⁵ Petal : Incerti et al. ²⁵⁶ Leaf : Incerti et al. ²⁵⁶	A	LC-ESI-MS (standard)
776	Quercetin-O-acetyl- rhamonsylhexoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
777	Quercetin-O-galloyl-hexoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
778	Quercetin-O-galloyl-pentoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
779	Quercetin-O-galloylrhamnoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
780	Quercitrin	522-12-3	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴	C	LC-MS/MS
781	Quinic acid	77-95-2	Flower : Abdel-Hameed et al. ²³² , Mohsen et al. ¹⁹⁵	A	LC-ESI-MS (standard)
782	resorcinol	108-46-3	Waste : Akgül et al. ²⁰⁹	D	HPLC-DAD
783	Rhamnose	10030-85-0 (L)	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
784	Rhodinyl acetate	141-11-7	EO : Younis et al. ¹³⁹ Abs : Younis et al. ¹³⁹	A	GC-FID with Standard
785	Rose oxide cis	16409-43-1	Petal : Ohashi et al. ¹³⁵ Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ , Agarwal et al. ²²⁰ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Flower : Zhao et al. ²³¹ , Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Baydar et al. (scent) ¹⁸¹ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ EO : Zhao et al. ²³¹ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Ohloff et Demole ¹²⁸ , Mirzaei et al. ²³⁴ , Nunes et al. ²¹⁹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garnerio ¹⁷⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Kiralan ²²³ , Kreis et al. ²³⁷ , Ohloff et al. ²²⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ , CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} , Abs : Ohashi et al. ¹³⁵ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Kiralan ²²³ Bud : Oka et al. ²²⁵	A	GC-FID, GC-MS, HS-GC-MS, GC-O, KI, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
786	Rose oxide trans	876-18-6	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ , Agarwal et al. ²²⁰ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Flower : Zhao et al. ²³¹ , Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Baydar et al. (scent) ¹⁸¹ , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ EO : Zhao et al. ²³¹ , Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Ohloff et Demole ¹²⁸ , Nunes et al. ²¹⁹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Nicolov et al. ¹⁴¹ , Babu et al. ¹⁹⁷ , Garnero ¹⁷⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Anac et al. ¹¹⁸ , Kiralan ²²³ , Kreis et al. ²³⁷ , Ohloff et al. ²²⁷ , Shampspur et al. ²⁰⁷ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Watanabe et al. ¹³⁴ , Kiralan ²²³ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} , Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ , Wanner et al. ²¹⁶ , Kiralan ²²³ Bud : Oka et al. ²²⁵	A	GC-FID, GC-MS, HS-GC-MS, KI, Standard
787	Rose tetrahydrofuran	X	EO : Ohloff et al. ²²⁷	B	GC-MS, KI
788	rosefurane	15186-51-3	Flower : Baser et al. (scent) ¹¹⁹ , Baydar et al. (scent) ¹⁸¹ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ EO : Kovats ¹⁸⁸ , Demole et al. ²¹⁵ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Garnero ¹⁷⁷ , Ohloff et al. ²²⁷ Abs : Ohloff et Demole ¹²⁸	B	HS-GC-MS, GC-FID, GC-MS, KI
789	rosefurane epoxide	92356-06-4	Flower : Baser et al. (scent) ¹¹⁹	C	HS-GC-MS
790	Rotundone	18374-76-0	Petal : Ohashi et al. ¹³⁵ Abs : Ohashi et al. ¹³⁵	B	MS, KI, GC-O, RMN
791	Roxyloside/ kaempferol-3-O-β-D-glucopyranosyl(1->4)-β-D-xylopyranoside	X	Bud : Kwon et al. ²⁵⁴	B	MS +RMN+IR
792	Rugosin A	84744-48-9	Petal : Kondo et al. ²⁴⁸	C	RMN
793	Rugosin B	X	Petal : Kondo et al. ²⁴⁸	C	RMN
794	Rugosin C	X	Petal : Kondo et al. ²⁴⁸	C	RMN
795	Rugosin D	X	Petal : Kondo et al. ²⁴⁸	C	RMN
796	Rutin	153-18-4	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴ , Abdel-Hameed et al. ²³² , Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	LC-MS/MS, UHPLC-ESI-MS,

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
797	Sabinene	3387-41-5	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Babu et al. ¹⁹⁷ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Kiralan ²²³ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Erbas et al. ¹⁸² Feuilles : Caissard et al. ²²⁴ Sepals : Caissard et al. ²²⁴ Petal : Özel et al., ²¹⁸ Concrete : Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Kiralan ²²³ Abs : Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³² , Kiralan ²²³	B	GCxGC-MS, GC-FID, GC-MS, KI, IR, UV, RMN
798	Salvial-4(14)-en-1-one/7(14)-isodaucen-10-one	73809-82-2	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
799	Sesquirosefuran	39007-93-7	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
800	Sitosterol	83-46-5	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Nicolov et al. ¹⁴¹ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ Abs : Garnero ¹³²	C	GC-MS
801	Spathulenol	6750-60-3	EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
802	Sphingolipid conjugate I	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
803	Sphingolipid conjugate II	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
804	Squalene	111-02-4	Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
805	Stearamide /stearic acyl aide	124-26-5	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
806	Stigmasterol	83-48-7	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸ Concrete : Nicolov et al. ¹⁴¹ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	GC-MS
807	Stilbene	103-30-0	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
808	Succinic acid/butanedioic acid	110-15-6	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	UHPLC-ESI-MS, GC-MS
809	Sucrose	57-50-1	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
810	Sulfure de dimethyle	7704-34-9	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰	C	HS-GC-MS
811	Syringic acid	530-57-4	Flower : Baydar et al. ¹⁸¹	A	HPLC-UV/Vis (Standard)
812	Taraxasterol	1059-14-9	Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
813	Taxifolin	480-18-2	Flower : Abdel-Hameed et al. ²³²	A	LC-ESI-MS (standard)
814	t-cadinol/epi-alpha-cadinol	5937-11-1	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
815	Tellimagrandin I	79786-08-6	Petal : Kondo et al. ²⁴⁸	C	RMN

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
816	Terpinolene alpha	586-62-9	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Mann et al. ¹⁶¹ , De Groot et al. ²⁰⁶ , Kiralan ²²³ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Kiralan ²²³ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} , Abs : Kiralan ²²³ Sepals : Caissard et al. ²²⁴ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Flower : Baydar et al. (scent) ¹⁸¹ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Hydrosol : Verma et al. ²⁰³	A	HS-GC-MS, GCxGC-MS, GC- FID, GC-MS, KI, Standard
817	Terpinyl acetate	80-26-2	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} EO : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Boelens et al. ²⁰⁵ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	A	GC-MS, Standard
818	Tetracosanal	57866-08-7	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
819	Tetracosane	646-31-1	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} , Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Shamspur et al. ²⁰⁷ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Hydrosol : Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	A	HS-GC-MS, GC- MS, GC-FID, KI, Standard
820	tetracosanol	506-51-4	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
821	tetracosene	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Abs : Stoianova-Inova et al. ¹³¹ , Garnerio ¹³² Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	GC-MS

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
822	Tetradecanal	124-25-4	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
823	Tetradecane	629-59-4	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ Petal : Özel et al. ²¹⁸ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Erbas et al. ¹⁸² Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Erbas et al. ¹⁸²	B	HS-GC-MS, GCxGC-MS, GC- FID, GC-MS, KI
824	Tetrahydroionone	6138-85-8	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
825	Tetrahydrolinalool	78-69-3	EO : Jirovetz et al. ¹⁹⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
826	Tetra-O-galloyl-hexoside	79886-50-3	Flower : Kumar et al. ²⁴⁴ , Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	LC-MS/MS
827	Thujyl alcohol	21653-20-3	EO : Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴	C	GC-MS
828	Thymesin/ 5,6,4'-Trihydroxy-7,8-dimethoxy flavone	X	Flower : Li et al. (extrait SFE) ²⁴⁵	C	SFE/HPCCC- HPLC-MS
829	Thymol	89-83-8	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
830	T-muurolool	19912-62-0	Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
831	Tocopherol alpha	10191-41-0	Abs : Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	A	HPLC-UV (Standard), GC- MS, KI
832	Tocopherol beta	148-03-8	Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI
833	Tocopherol delta	119-13-1	Abs : Ulusoy et al. ¹⁴⁰	A	HPLC-UV (Standard)
834	Tocopherol gamma	54-28-4	EO : Ulusoy et al. ¹⁴⁰ Abs : Ulusoy et al. ¹⁴⁰ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	A	HPLC-UV (Standard), GC- MS, KI
835	Toluene	108-88-3	Concrete : Kiralan ²²³	C	SPME-GC-MS
836	trans sabinene hydrate	17699-16-0	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² Feuilles : Caissard et al. ²²⁴ Sepals : Caissard et al. ²²⁴ EO : Manouchehri et al. ¹⁹⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
837	trans-11-tetradecenyl acetate	33189-72-9	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
838	trans-Anethole	4180-23-8	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN
839	trans-beta-farnesene	18794-84-8	EO : Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Antonova et al. ¹⁶⁶	B	GC-FID, GC-MS, KI
840	trans-hex-2-enyl acetate/ (E)-	2497-18-9	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
841	trans-linalool oxide	11063-78-8	Hydrosol : These Labadie (<0,01%) ¹⁹⁰ EO : Kovats ¹⁸⁸ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Garnero ¹⁷⁷	B	GC-MS, RMN, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
842	trans-sesquimycene	X	EO : Kovats ¹⁸⁸	B	GC-MS and RMN
843	trans-theaspirane	43126-22-3	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹²	C	GC-MS
844	Triacontanal	22725-63-9	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰	C	GC-MS
845	Triacontane	638-68-6	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ Abs : Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ Concrete: Lawrence ¹²⁷ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ , Erbas et al. ¹⁸²	B	GC-MS, IR, UV, RMN
846	Triacontanol	593-50-0	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
847	triacontene	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Abs : Stoianova-Ivanova et al. ¹³¹ , Garnero ¹³² Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	GC-MS
848	Tricaprylin	538-23-8	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
849	Tricosanal	72934-02-2	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
850	Tricosane	638-67-5	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. (1969) ¹³¹ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Lawrence ¹²⁷ , Garnero ¹⁷⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , Anac et al. ¹¹⁸ , Antonova et al. ¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Kurkcuoglu et al. ¹³⁸ , Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} , Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ , Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹ Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ Hydrosol : Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	A	HS-GC-MS, GC-MS, GC-FID, KI, Standard
851	Tricosanol	3133-01-5	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ , Watanabe et al. ¹³⁴ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-MS, IR, RMN
852	tricosene	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Abs : Nedeltcheva-Antonova et al. ¹²⁹	B	GC-MS, KI

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴ EO : Antonova et al. ¹⁶⁶		
853	Tridecanal	10486-19-8	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴ EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
854	tridecanal diethyl acetal	72934-16-8	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
855	Tridecane	629-50-5	Petal : Özel et al. ²¹⁸ EO : Özel et al. ²¹⁸ , Kovats ¹⁸⁸ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Joulain ²⁰⁰ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	HS-GC-MS, GCxGC-MS, GC-MS, RMN
856	Tridecanoic acid	638-53-9	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ , Hadjieva (1979) ²⁰⁴ Wax : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
857	TrigalloylHHDP hexose	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
858	Trihydroxybenzoic acid-O-deoxyhexoside	X	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
859	Trihydroxy-octadecadienoic acid	95341-44-9	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
860	Tri-O-galloylhexose	18483-17-5	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵	C	UHPLC-ESI-MS
861	tritriacontene	X	Wax : Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	C	GC-MS
862	tritriacontane	630-05-7	Wax : Ayci et al. ¹³⁷ , Stoianova-Ivanova et al. (1969) ²²¹ , Mladenova et al. (1983) ²¹⁰ Concrete : Lawrence ¹²⁷	C	GC-MS
863	Tryptophan	73-22-3	Flower : Mohsen et al. ¹⁹⁵ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	UHPLC-ESI-MS, GC-MS
864	Undecanal	112-44-7	EO : Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Kovats ¹⁸⁸ Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Abs : Watanabe et al. ¹³⁴	B	GC-FID, GC-MS, KI
865	Undecanal diethyl acetal	53405-97-3	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
866	Undecane	1120-21-4	Flower : Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ EO : Kovats ¹⁸⁸ , Mann et al. ¹⁶¹ Abs : Stoianova-Ivanova ¹³¹ , Garnerio ¹³²	B	GC-FID, GC-MS, KI
867	Undecanoic acid	112-37-8	Concrete : Watanabe et al. ¹³⁴ Wax : Watanabe et al. ¹³⁴	C	GC-MS
868	Undecatriene	16356-11-9	EO : Mann et al. ¹⁶¹	C	GC-MS
869	Uridine	58-96-8	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
870	Ursolic acid	77-52-1	Concrete : Naves ¹¹⁶	D	
871	Ursolic acid methyl ester	32208-45-0	Concrete : Hadjieva (1979) ²⁰⁴	B	GC-MS, KI, RMN
872	Valencene	4630-07-3	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212}	A	MS, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
873	Valeraniol	20489-45-6	EO : Boelens et al. ²⁰⁵	C	GC-MS
874	Valeric acid	109-52-4	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ EO : Nicolov et al. ¹⁴¹	B	HS-GC-MS, GC-MS, RMN
875	Valine	72-18-4	Hydrosol : These Labadie ¹⁹⁰ Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	LC-MS, GC-MS
876	Veratrole	91-16-7	Flower : Joulain ²⁰⁰	C	HS-GC-MS
877	Verbenol	473-67-6	Flower : Baydar et al. (scent) ¹⁸¹ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹	C	HS-GC-MS
878	Verbenone	80-57-9	Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212}	A	MS, Standard
879	Viridiflorol	552-02-3	Flower : Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³	C	GC-MS
880	Xylose	41247-05-6 (DL)	Cell : Pavlov et al. ²⁰⁸	C	GC-MS
881	Z-12-Pentacosene	X	Flower : Rusanov et al. ¹⁹¹ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ EO : Rusanov et al. ¹⁹¹	C	GC-MS
882	Z-beta-ocimene (cis)	3338-55-4	EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ , Manouchehri et al. ¹⁹⁶ , Verma et al. ²¹¹ , Verma et al. (Natural Product) ²⁰³ , Hadjieva et al. (Rivista) ²⁰⁴ , Boelens et al. ²⁰⁵ , Garnero ¹⁷⁷ , Mann et al. ¹⁶¹ , Kiralan ²²³ Concrete : Reverchon et al. (SFE) ^{160,212} , Kiralan ²²³ CO ₂ : Reverchon et al. ^{160,212} , Abs : Kiralan ²²³ Flower : Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²¹³ , Erbas et al. ¹⁸² , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ Feuilles : Caissard et al. ²²⁴ Sepals : Caissard et al. ²²⁴ Petal : Özel et al. ²¹⁸	A	HS-GC-MS, GCxGC-MS, GC-FID, GC-MS, KI, Standard
883	Z-limonene oxide	4680-24-4	Flower : Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵	C	HS-GC-MS
884	β-Myrcene	123-35-3	Flower : Zhao et al. ²³¹ , Brunke et al. (scent) ¹⁹² , Caissard et al. (scent) ²²⁴ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Mohsen et al. (scent) ¹⁹⁵ , Rusanov et al. (food chemistry) ¹⁸³ , Baydar et al. (scent) ²⁴⁰ , Erbas et al. ¹⁸² , Joulain ²⁰⁰ , Baydar et al. (Turk J Agric) ¹⁸¹ EO : Bayrak et al. ¹⁹³ , Mostafavi et al. ¹⁸⁴ , Özel et al. ²¹⁸ , Rusanov et al. ¹⁹¹ , Kovats ¹⁸⁸ , Sharma et al. ²⁰¹ , Jirovetz et al. ¹⁹⁴ ,	A	GC-FID, GC-MS, GCxGC-MS, KI, HS-GC-MS, Standard

Annexes

Numéro	Molécule	CAS	Références	Critère de confiance	Méthode analytique
			Manouchehri et al.¹⁹⁶, Verma et al.²¹¹, Verma et al. (Natural Product)²⁰³, Hadjieva et al. (Rivista)²⁰⁴, Boelens et al.²⁰⁵, Nicolov et al.¹⁴¹, Babu et al.¹⁹⁷, Garnero¹³², Mann et al.¹⁶¹, De Groot et al.²⁰⁶, Anac et al.¹¹⁸, Lawrence¹²⁷, Kiralan²²³, Shamspur et al.²⁰⁷, Antonova et al.¹⁶⁶ Concrete : Reverchon et al. (SFE)^{160,212}, Kurkcuoglu et al.¹³⁸, Watanabe et al.¹³⁴, Kiralan²²³ CO₂ : Reverchon et al.^{160,212}, Abs : Watanabe et al.¹³⁴, Nedeltcheva- Antonova et al.¹²⁹, Kiralan²²³ Feuilles : Caissard et al.²²⁴ Sepals : Caissard et al.²²⁴ Petals : Caissard et al.²²⁴, Özel et al.²¹⁸ Bud : Oka et al.²²⁵ Hydrosol : Verma et al.²¹¹		

Annexes

2 Données supplémentaires 1 de la publication sur l'analyse des allergènes par HRMS, tableau des fenêtres de SIM

Tableau 7 : Fenêtre de SIM de l'analyse avec un Quadripôle

SIM Parameters											
SIM Window	RT (min)	Compound concern	Number of Ions	Ion 1	Ion 2	Ion 3	Ion 4	Ion 5	Ion 6	Ion 7	Ion 8
1	6	Benzaldehyde	3	105	106	51					
2	11.1	Trans beta Terpineol	4	71	107	93	136				
3	11.7	Cis beta Terpineol	4	71	107	93	136				
4	12.5	ISTD A + alpha Terpineol	15	236	238	234	59	136	121		
		Gamma Terpineol + Methyl salicylate		136	121	93	120	152	92		
		Methyl-2-octynoate		123	95	111					
5	13.5	Citronellol	9	138	69	81	95				
		Neral + Carvone		119	69	84	82	54	108		
6	15.0	Anise alcohol	6	138	137	109					
		Cinnamyl alcohol		92	115	78					
7	17.4	Delta Damascenone	3	192	69	123					
8	18.6	Beta Caryophyllene	7	204	93	91	133				
		Isoeugenol		164	149	131					

Annexes

SIM Parameters											
SIM Window	RT (min)	Compound concern	Number of Ions	Ion 1	Ion 2	Ion 3	Ion 4	Ion 5	Ion 6	Ion 7	Ion 8
9	20.0	Alpha Isomethylionone	3	135	206	150					
10	21.1	Eugenyl acetate + Butylphenyl methylpropional	6	164	149	131	189	147	204		
11	22.2	3-Propylidene Phtalide 1	3	159	174	104					
12	23.2	Isoeugenyl acetate + 3-Propylidene Phtalide 2	6	164	131	149	159	174	104		
13	23.9	Alpha amyl cinnamaldehyde	10	129	201	202					
		Lyr al 2 and 1		192	136	177					
		Iso E 1 and 2		191	234	121	109				
14	24.5	Alpha-Santalol	16	187	202	93	94	122			
		Iso E 3		191	234	121	109	135			
		Alpha amylcinnamyl alcohol		133	204	115					
		Farnesol (2Z,6E)		179	69	81	93				
15	25.4	Farnesol (2E,6E)	11	179	69	81	93				
		Beta-Santalol		187	202	93	94	122			

Annexes

SIM Parameters											
SIM Window	RT (min)	Compound concern	Number of Ions	Ion 1	Ion 2	Ion 3	Ion 4	Ion 5	Ion 6	Ion 7	Ion 8
		Alpha Hexylcinnamaldehyde		129	215	216					
16	26.6	Alpha Acetyl cedrene	3	246	161	231					
17	29.8	Hexadecanolide	4	254	83	97	111				
18	31.0	ISTD B	3	312	314	310					

Annexes

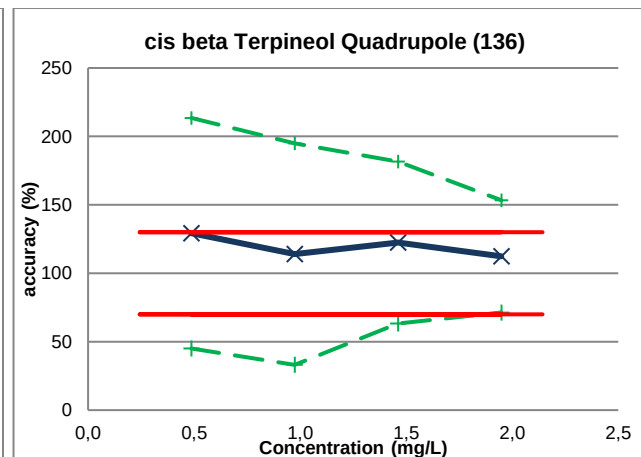
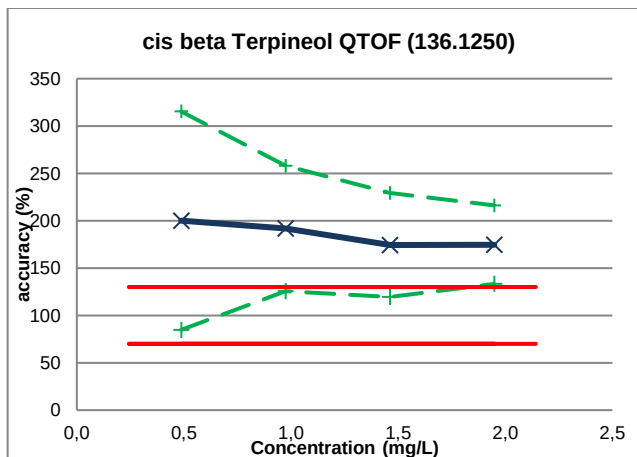
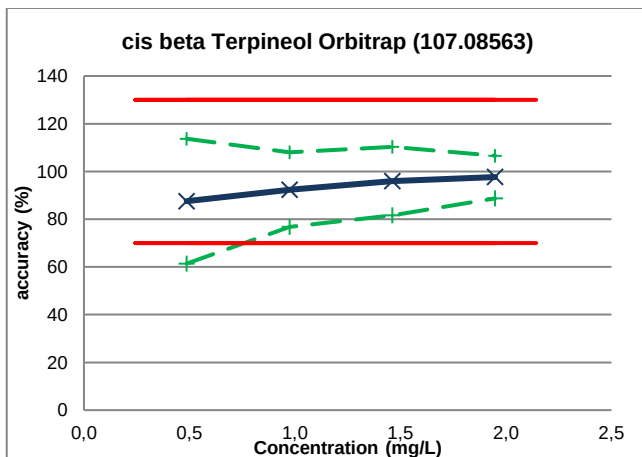
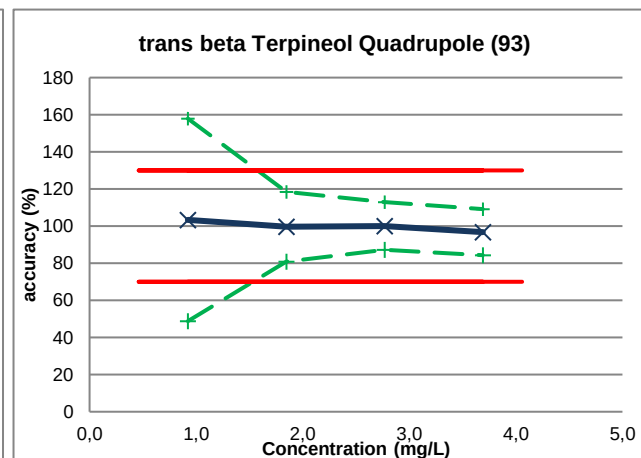
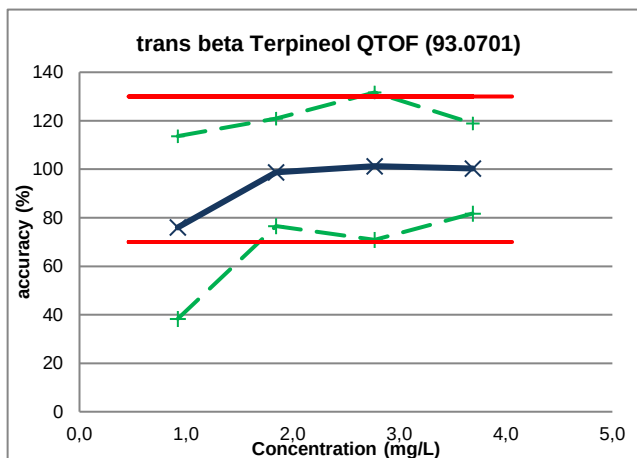
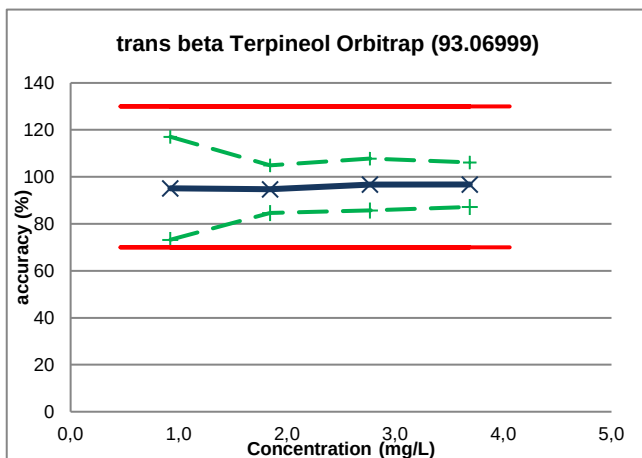
3 Données supplémentaires 2 de la publication des allergènes par HRMS, tableau non-exhaustif des interférents matricielle pour chaque allergène

Allergens		Matrix Interferents			
Name	CAS	Name [CAS]	Name [CAS]	Name [CAS]	Name [CAS]
Trans beta Terpineol	[7299-40-3]	Benzyl acetate [140-11-4]			
Alpha Terpineol	[98-55-5]	Ethyl linalol 2 [92590-71-1]			
Gamma Terpineol	[586-81-2]	Ethyl linalol 2 [92590-71-1]			
Methyl salicylate	[119-36-8]	Ethyl linalol1 [10339-55-6]			
Methyl-2- octynoate	[111-12-6]	Ethyl linalol1 [10339-55-6]			
Citronellol	[106-22-9]	Tetrahydrolinalool (3-octanol 3,7 dimethyl) [78-69-3]			
Neral	[106-26-3]	Cuminaldehyde (Benzaldehyde, 4- (1-methylthyl)) [122-03-2]			
Carvone	[99-49-0] / [6485-40- 1] / [2244-16-8]	Unknown interferent (tr :13.3, majority ion: 115.07001)			
Anise alcohol	[105-13-5]	Unknown interferent			
Cinnamyl alcohol	[104-54-1]	Unknown interferent			
Delta Damascenone	[57378-68-4]	Cubebene alpha [17699-14-8]			
Beta Caryophyllene	[87-44-5]	1H-Inden-1-ol,2,3-dihydro-2-methyl [17496-18-3]	Ionone alpha [127-41- 3]		
Isoeugenol	[97-54-1]	Bourgeonal 1 [18127-01-0]			
Alpha Isomethylionone	[127-51-5]	Ionone beta [14901-07-6]			
Eugenyl acetate	[93-28-7]	Magnolol [27606-09-3]			
Butylphenyl methylpropional	[80-54-6]	Magnolol [27606-09-3]			
3-propylidene phtalide 1	[94704-89-9]	Rhubofix [41816-03-9]			

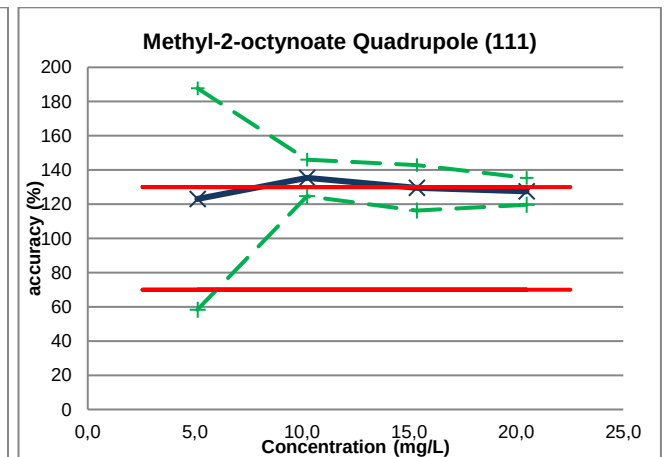
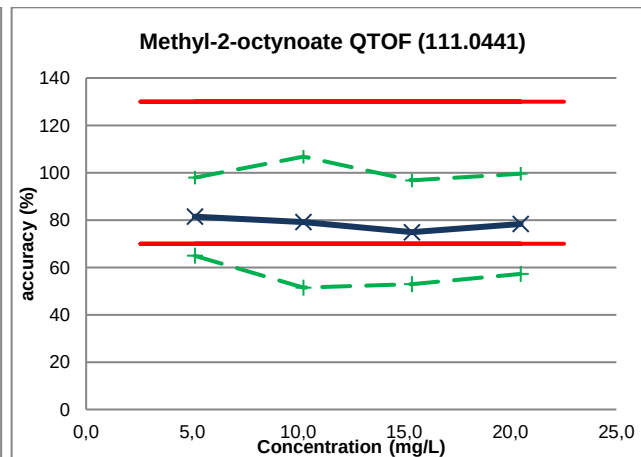
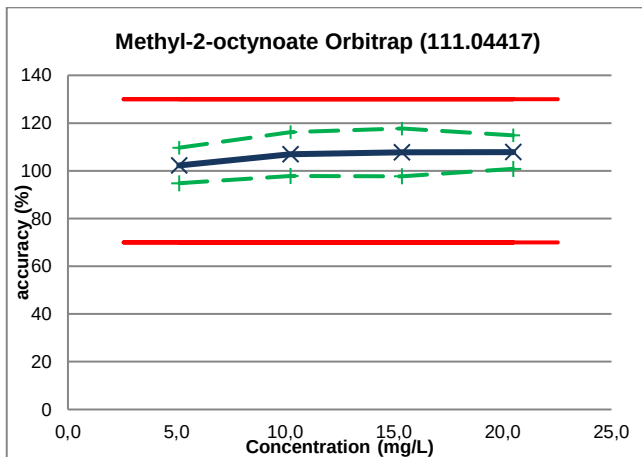
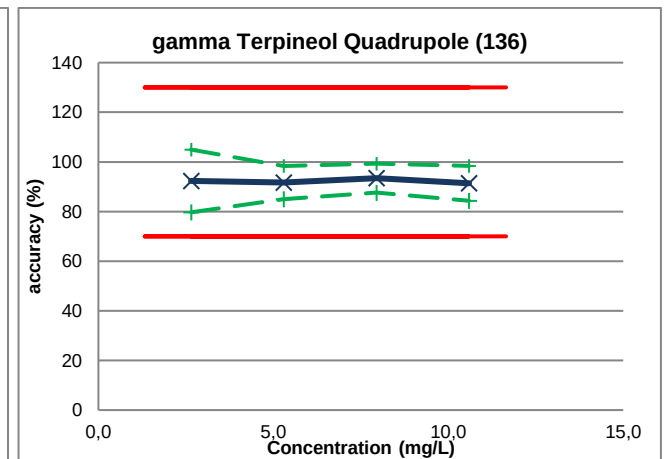
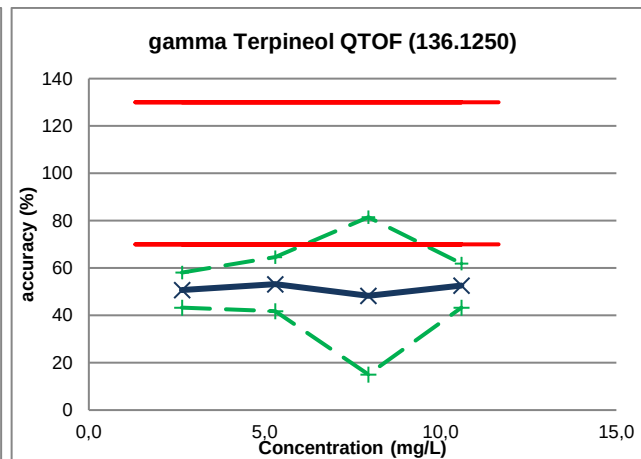
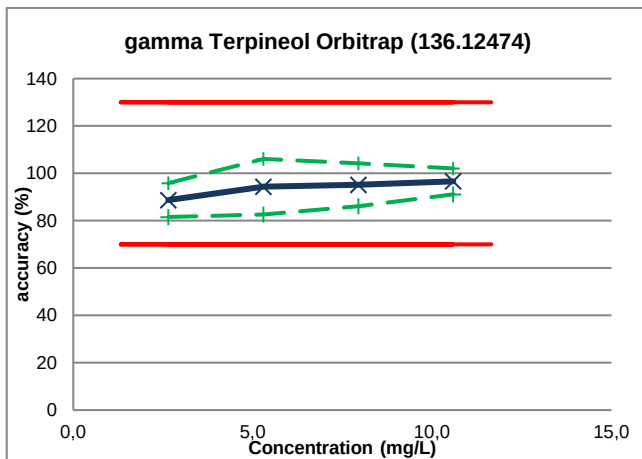
Annexes

Allergens		Matrix Interferents			
Name	CAS	Name [CAS]	Name [CAS]	Name [CAS]	Name [CAS]
3-propylidene phtalide 2	[56014-72-3]	Cedryl methyl ether [67874-81-1]	Cedrol [77-53-2]	Bourgeonal 2 [18127-01-0]	
Isoeugenyl acetate	[93-29-8]	Cedryl methyl ether [67874-81-1]			
Alpha Amyl cinnamaldehyde	[122-40-7]	Unknown interferent			
HICC (Lyr) 2	[51414-25-6]	Hedione® [2630-39-9]	Patchoulol [5986-55-0]	Salicylate hexenyl cis-3 [65405-77-8]	Citrate triethyl [77-93-0]
HICC (Lyr) 1	[31906-04-4]	Hedione® [2630-39-9]	Patchoulol [5986-55-0]	Salicylate hexenyl cis-3 [65405-77-8]	Citrate triethyl [77-93-0]
Iso E 1	[54464-57-2]	Patchoulol [5986-55-0]	Hedione® [2630-39-9]	Alpha-irone [79-69-6]	
Iso E2	[68155-67-9]	Patchoulol [5986-55-0]	Salicylate hexenyl cis-3 [65405-77-8]	Hedione® [2630-39-9]	Alpha-irone [79-69-6]
Alpha-Santalol	[115-71-9]	Citrate triethyl [77-93-0]	Hedione® [2630-39-9]]	Alpha-irone [79-69-6]	
Alpha amylcinnamyl alcohol	[101-85-9]	Hedione® [2630-39-9]			
Farnesol (2Z,6E)	[4602-84-0]	Hedione® [2630-39-9]	Patchoulol [5986-55-0]		
Iso E3	[68155-67-9]	Patchoulol [5986-55-0]	Hedione® [2630-39-9]]		
Farnesol (2Z,6Z)	[4602-84-0]	Hedione® [2630-39-9]	Vetiselinelol [None]	Helvetolide [141773-73-1]	
Beta-Santalol	[77-42-9]	Hedione® [2630-39-9]	Pogostone [23800-5668]	Helvetolide [141773-73-1]	
Alpha Hexylcinnamaldehyde	[101-86-0]	Kushimol [16223-63-5]	Helvetolide [141773-73-1]		
Alpha Acetyl cedrene	[32388-55-9]	Longifolene [475-20-7 or 16846-09-6]			
Benzyl Salicylate	[118-58-1]	Unknown interferent			
Hexadecanolide	[109-29-5]	Ambrettolide [7779-50-2]			

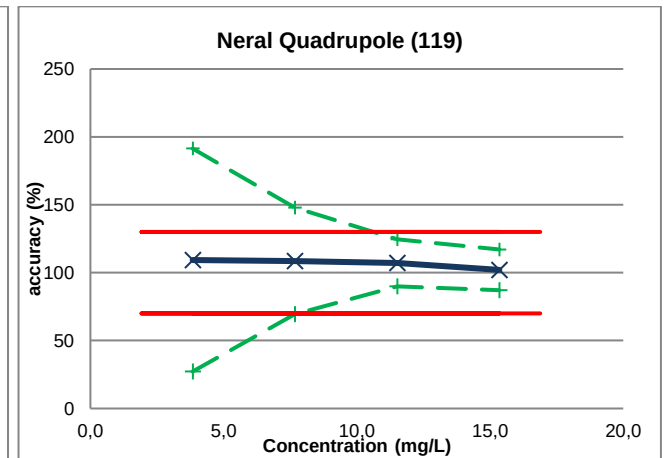
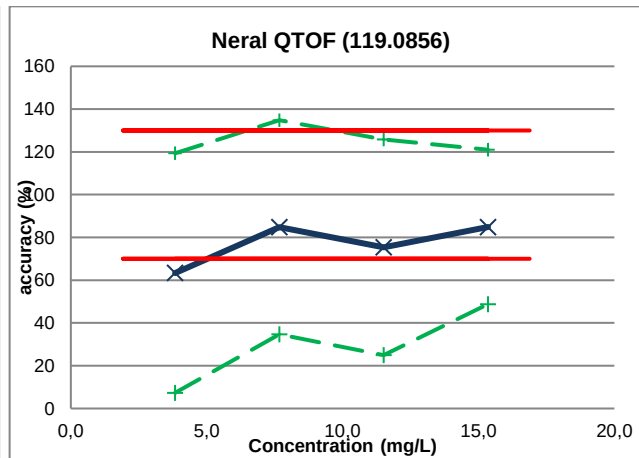
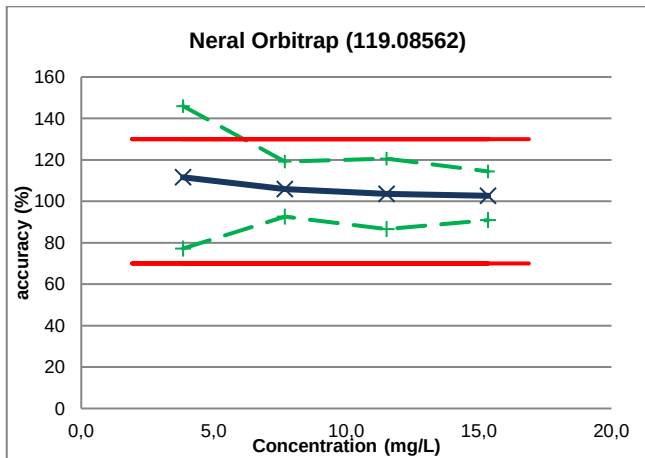
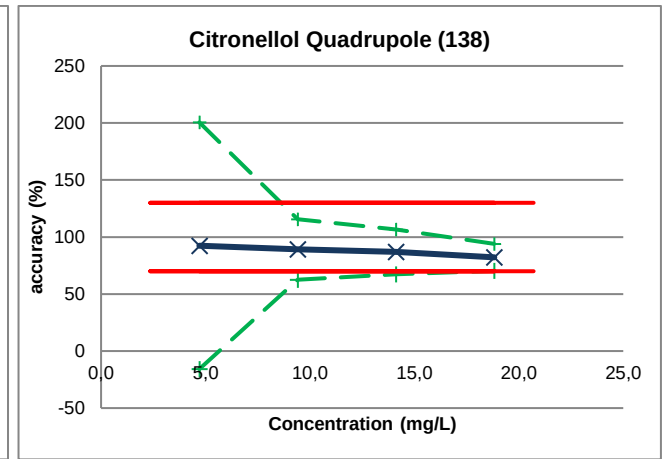
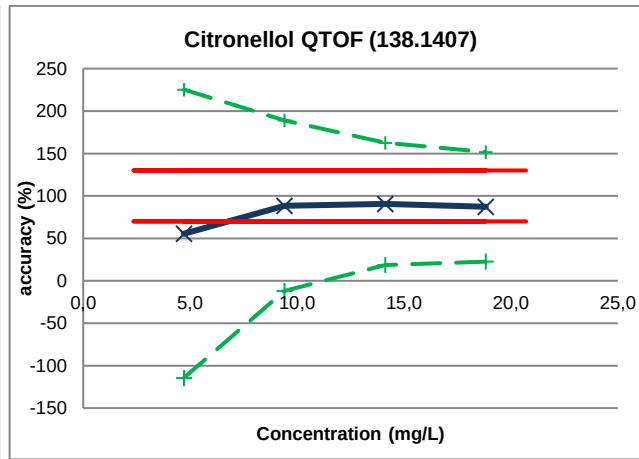
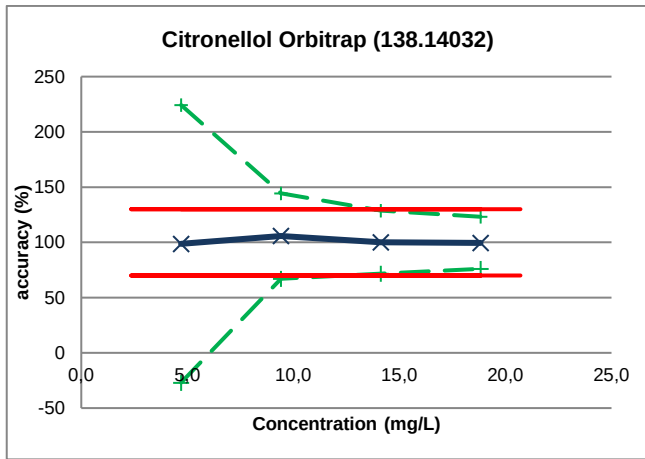
4 Données supplémentaires 3 de l'analyse des allergènes par HRMS, Profils d'exactitude de la matrice A



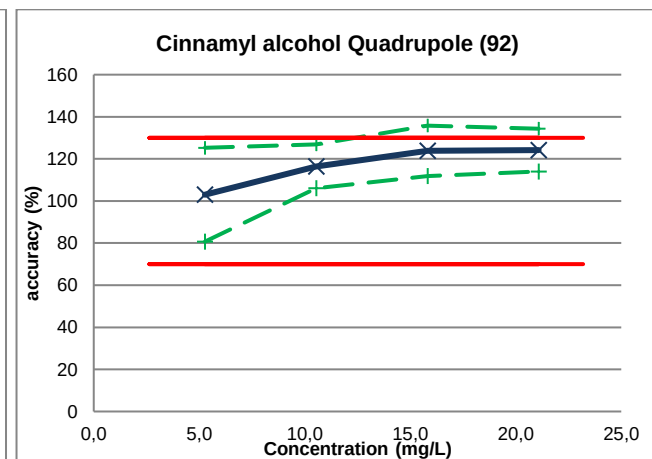
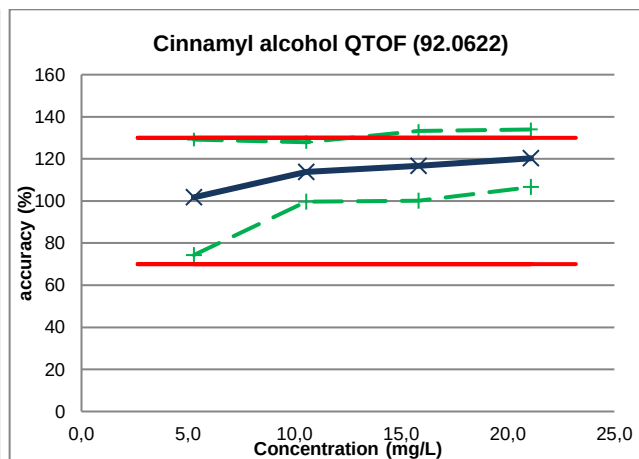
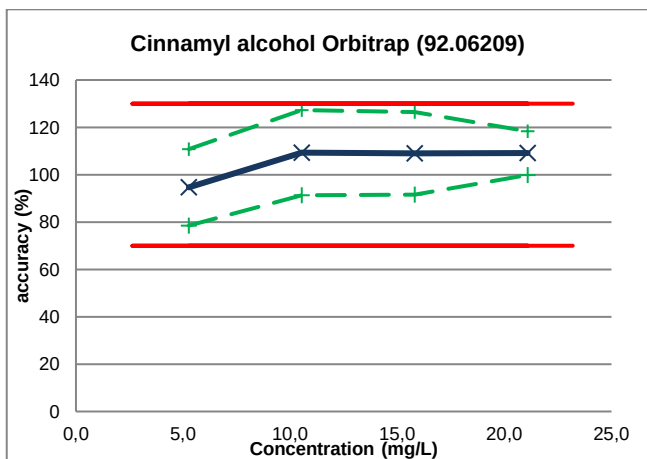
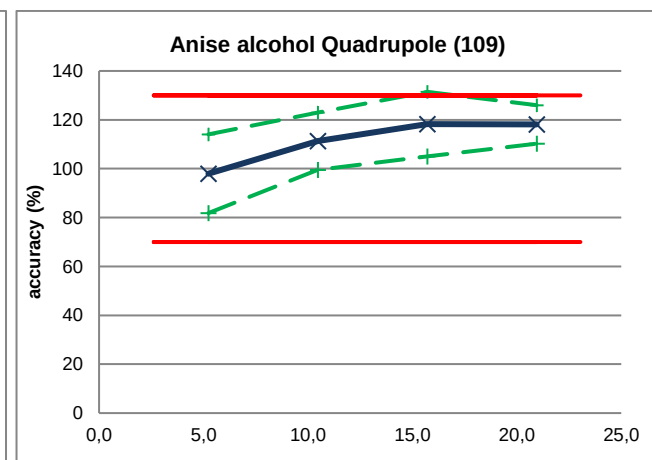
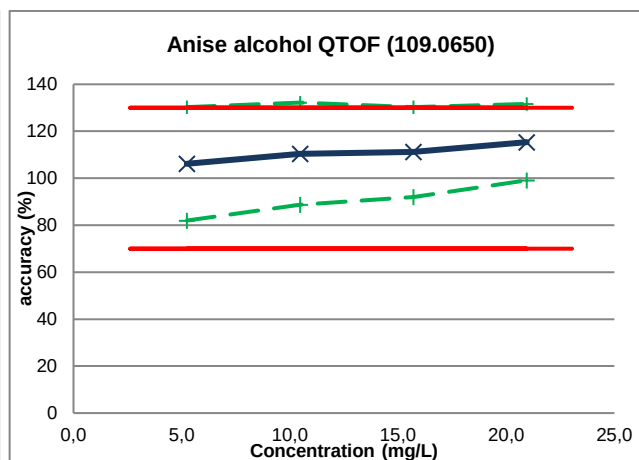
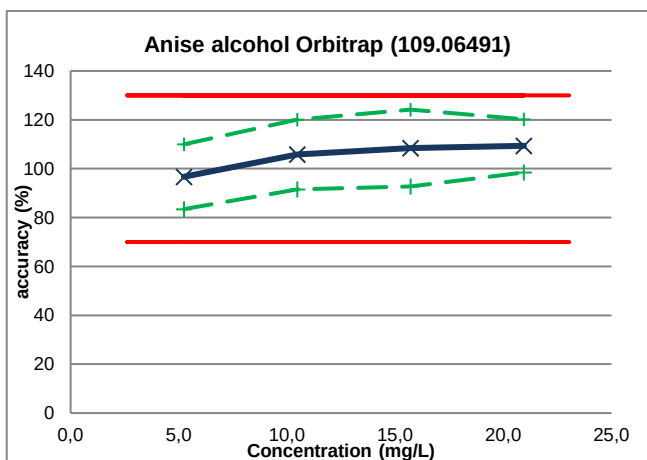
Annexes



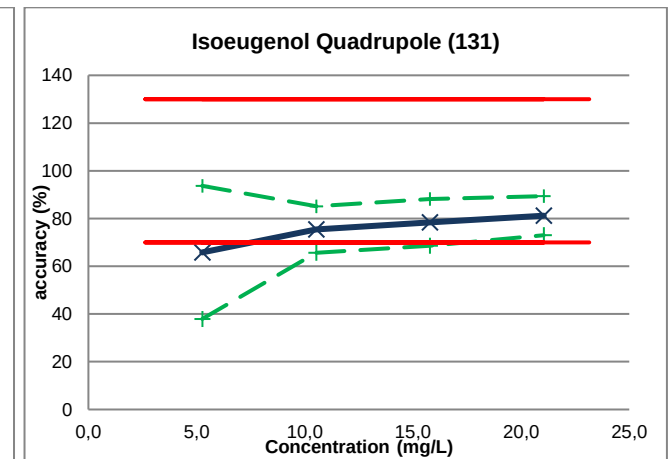
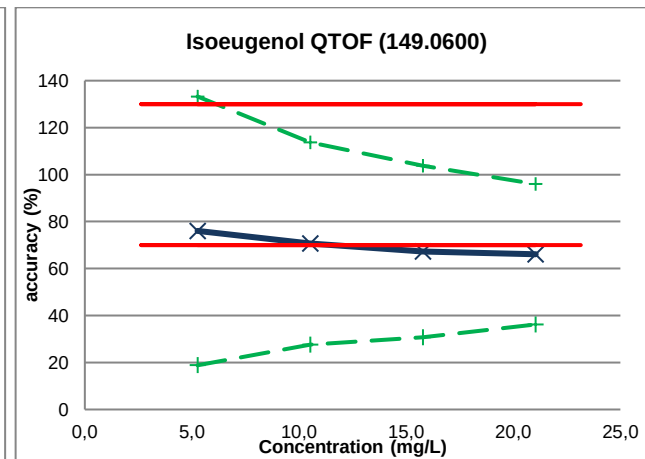
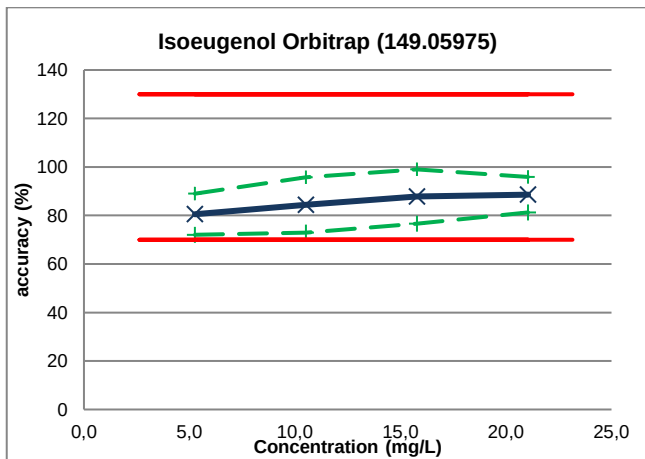
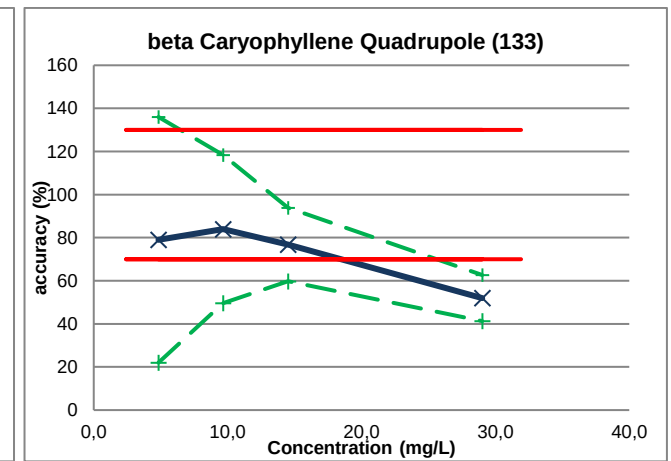
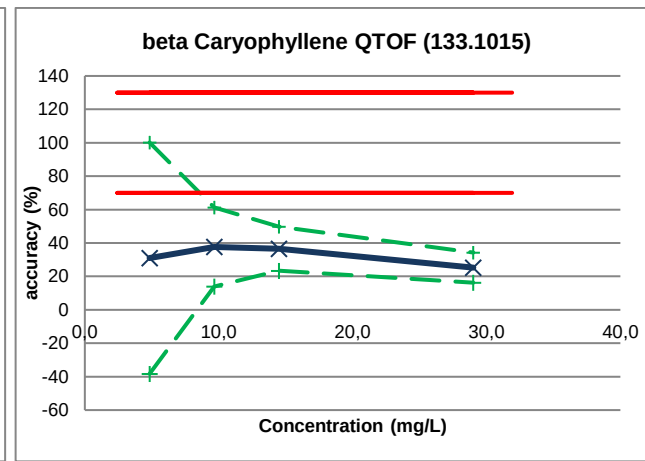
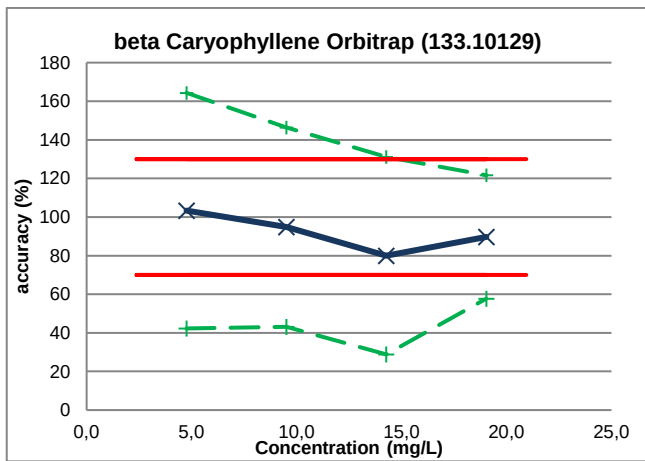
Annexes



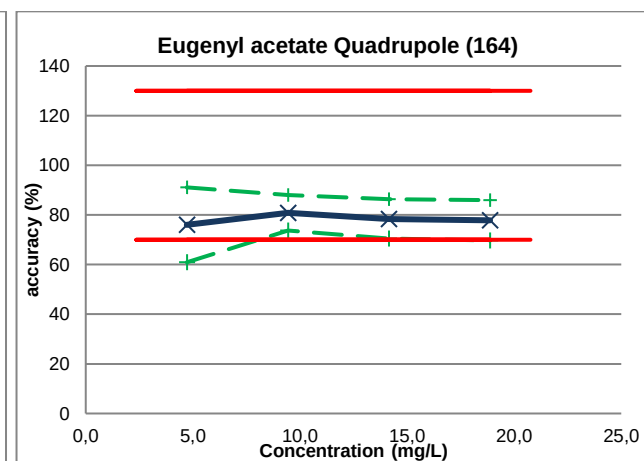
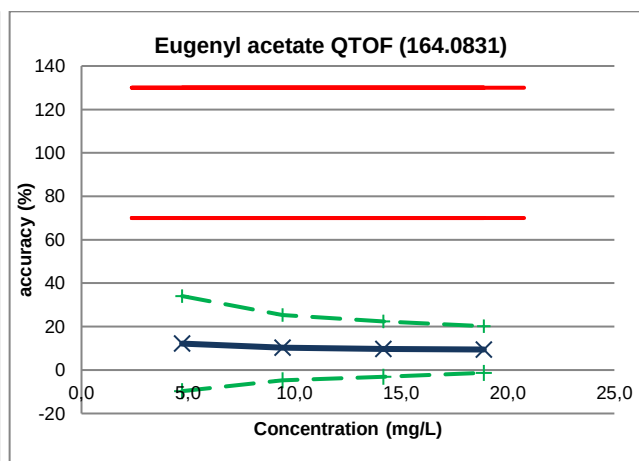
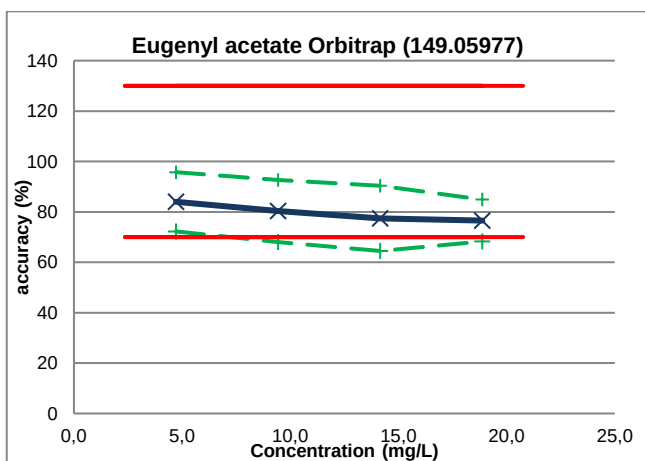
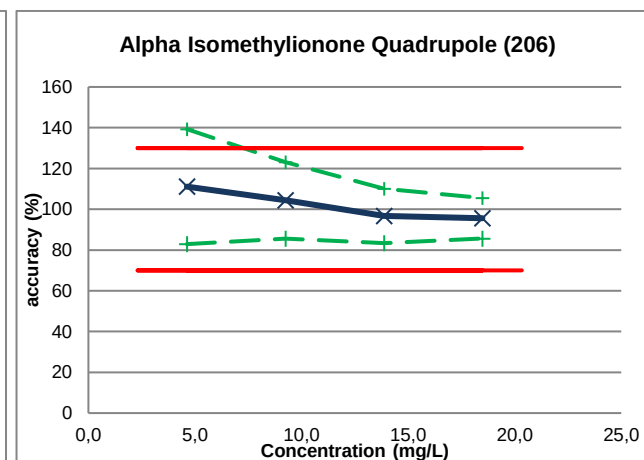
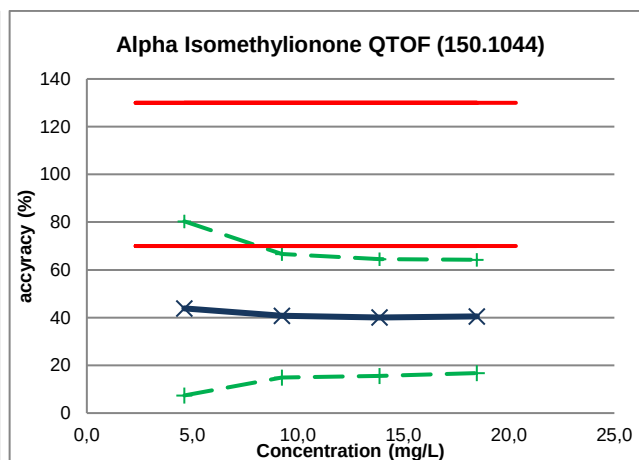
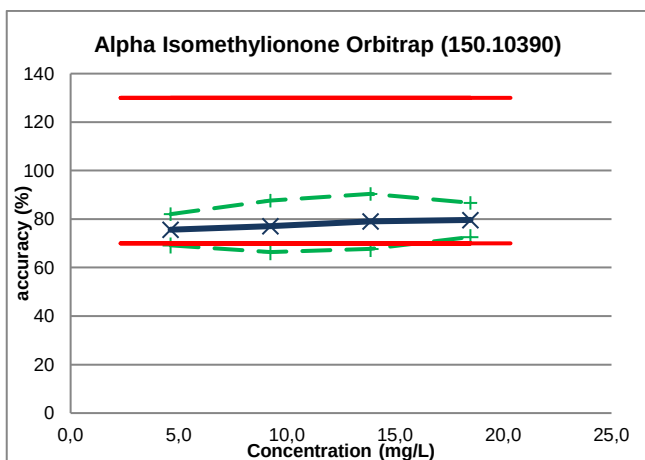
Annexes



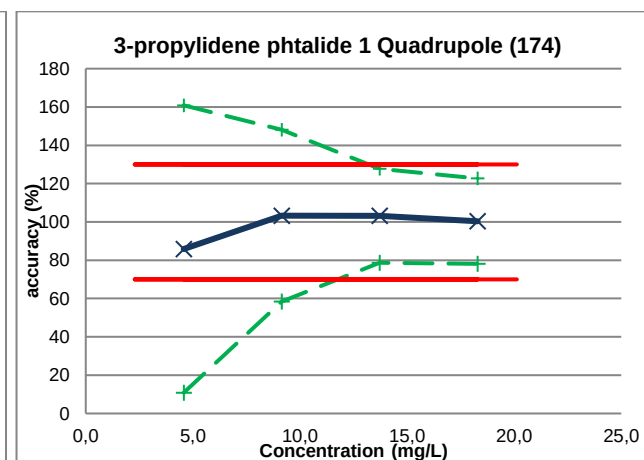
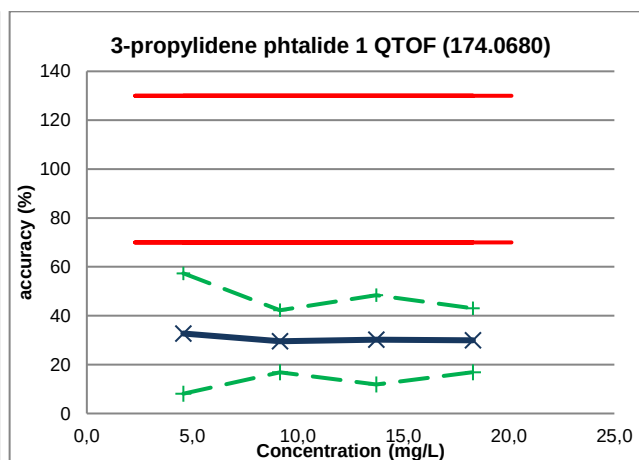
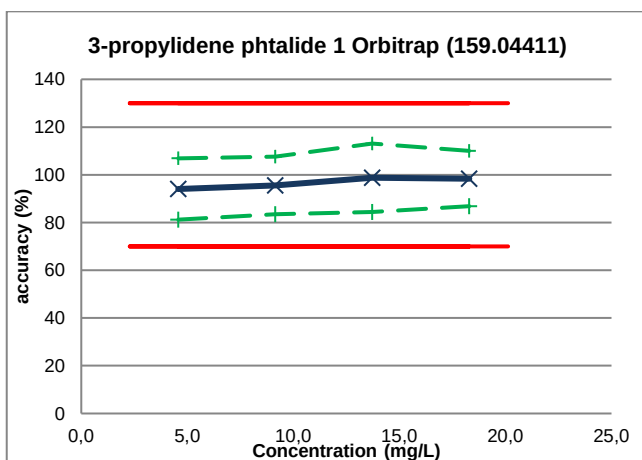
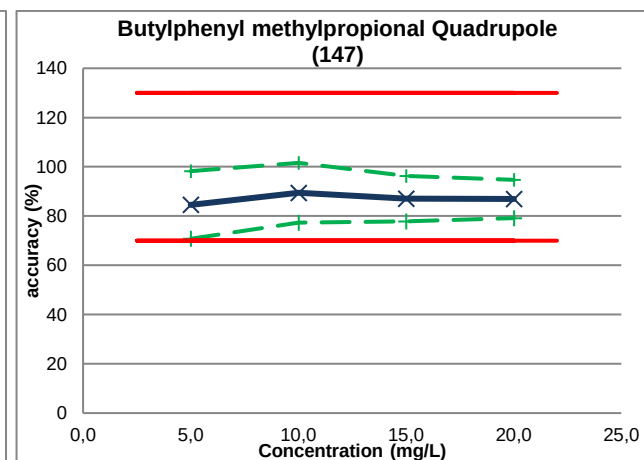
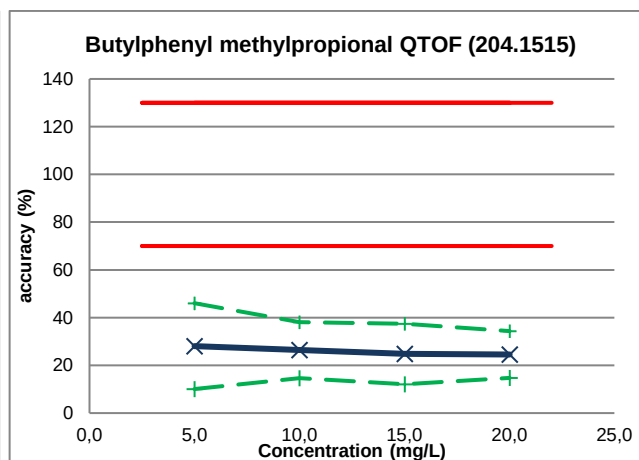
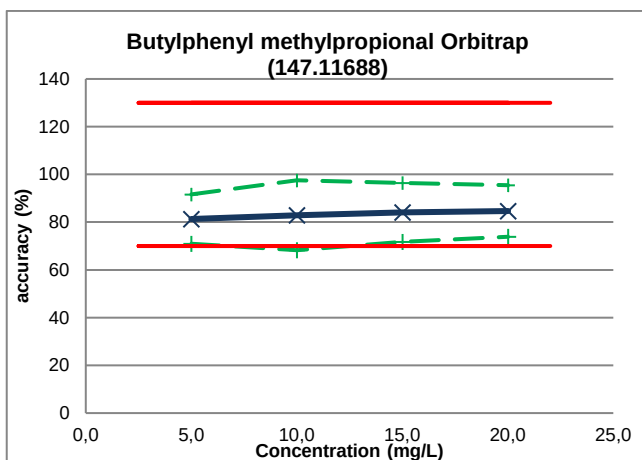
Annexes



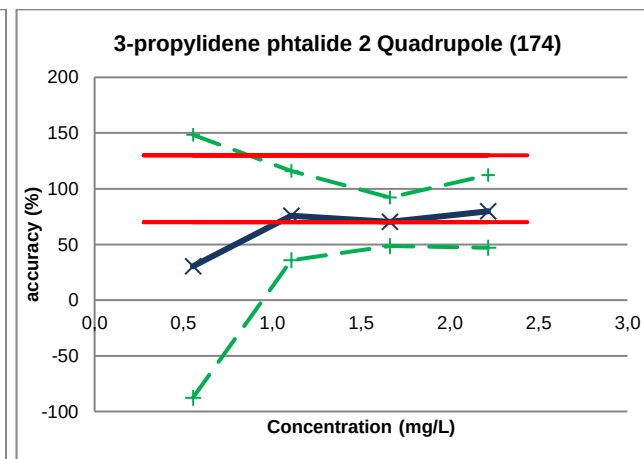
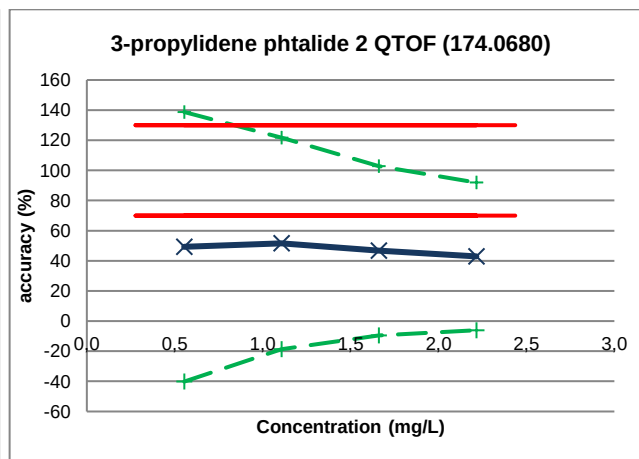
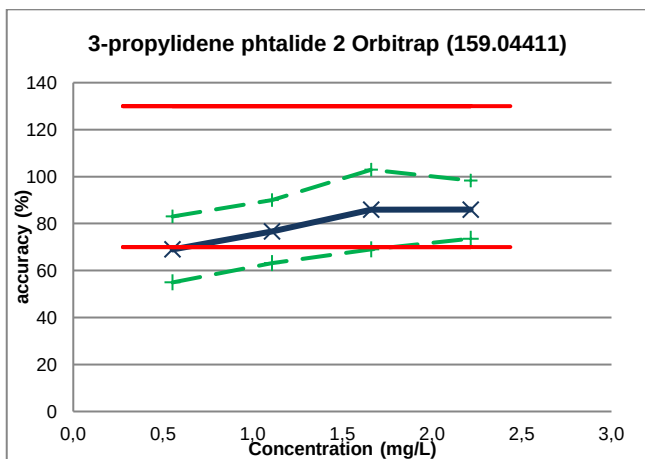
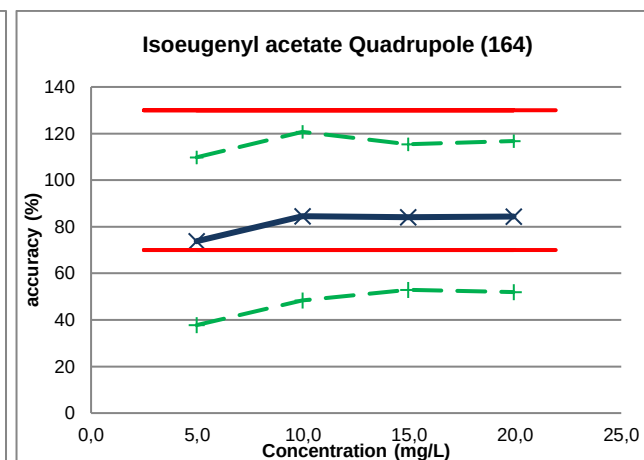
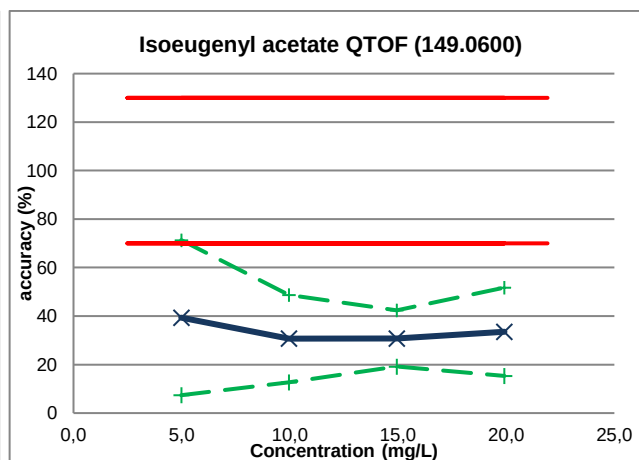
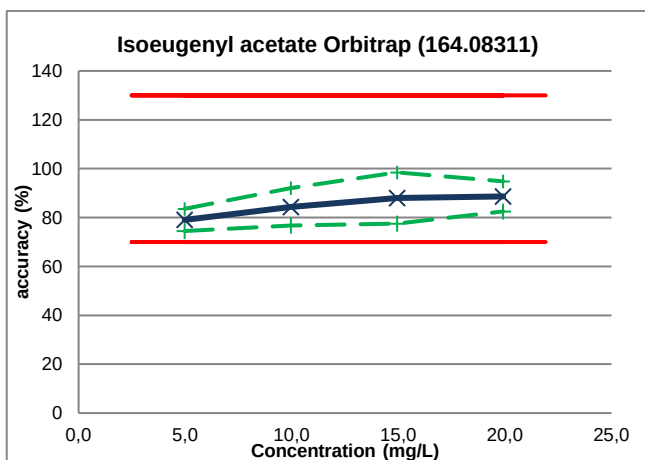
Annexes



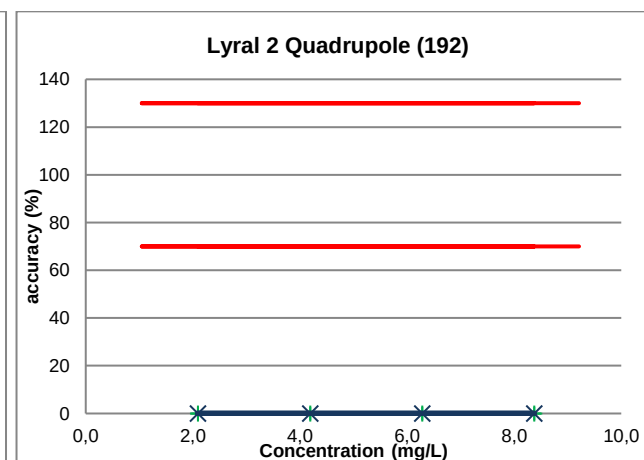
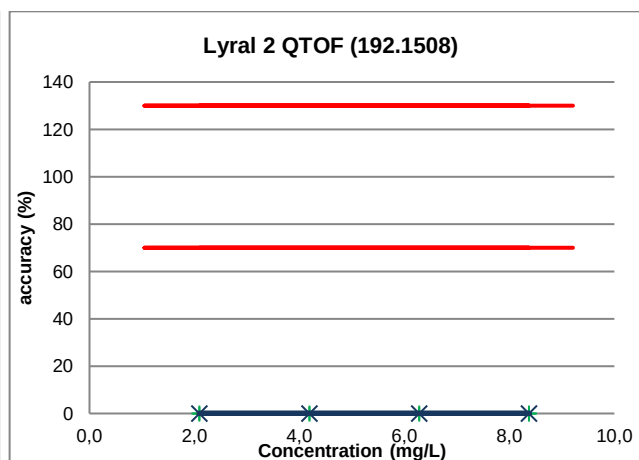
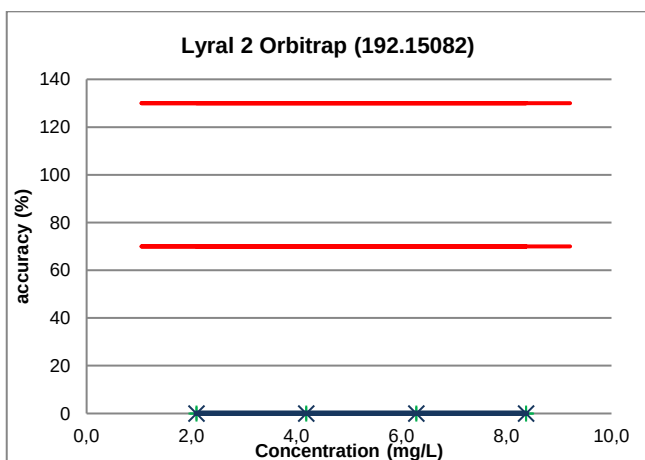
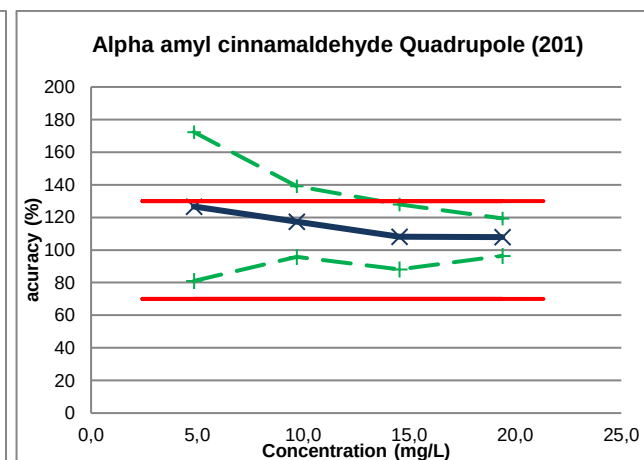
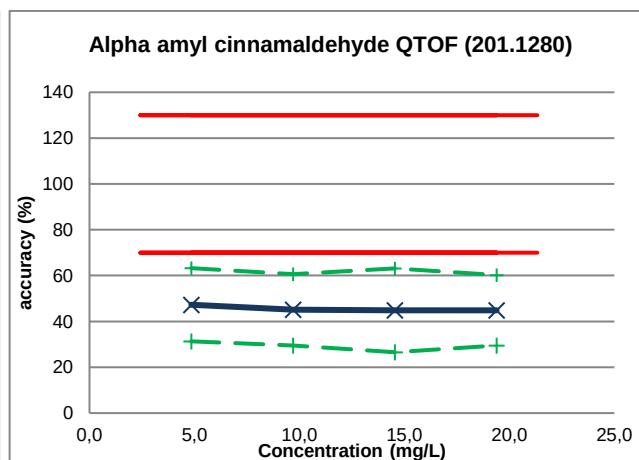
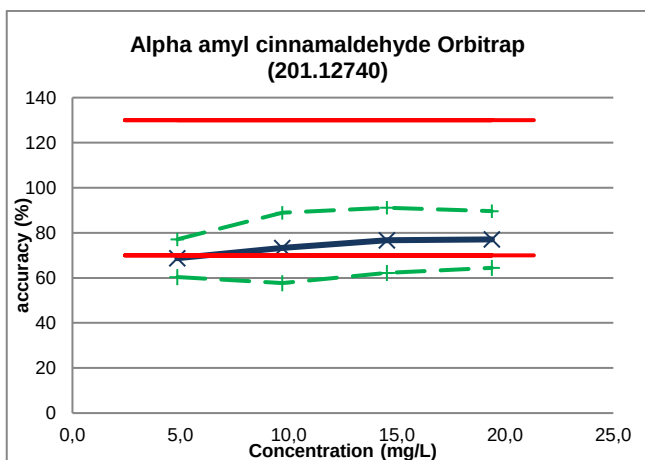
Annexes



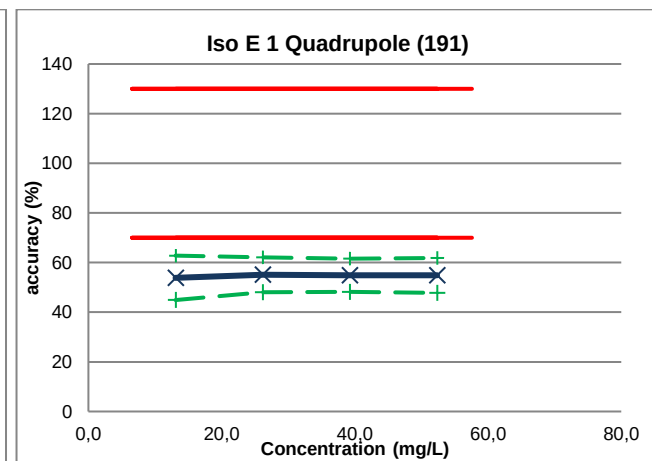
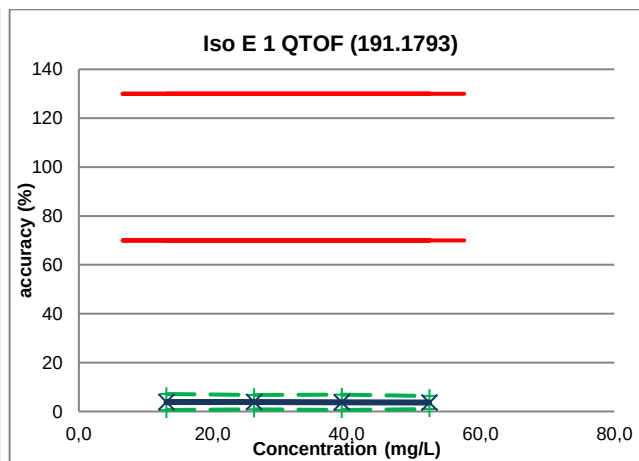
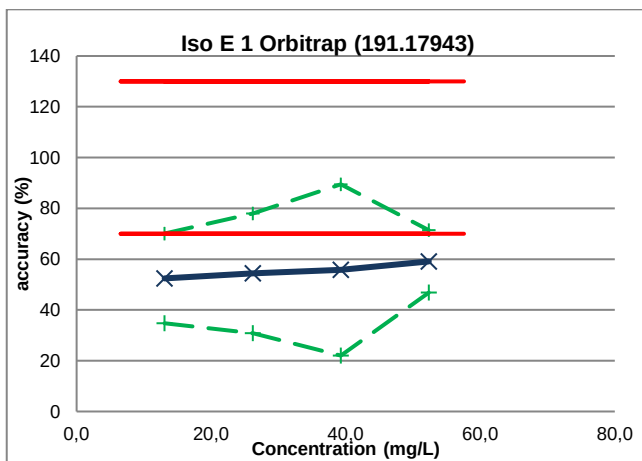
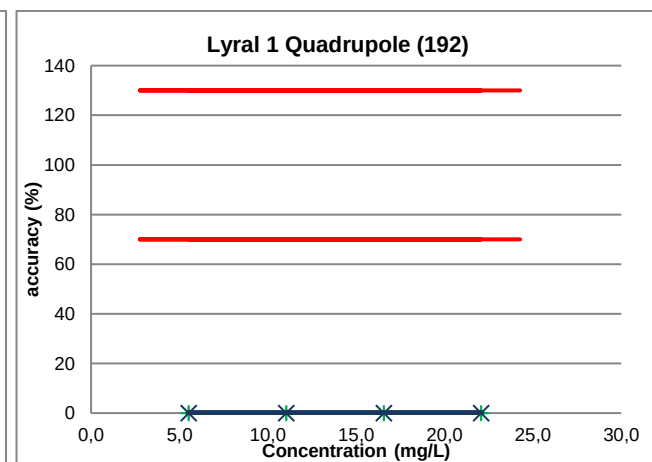
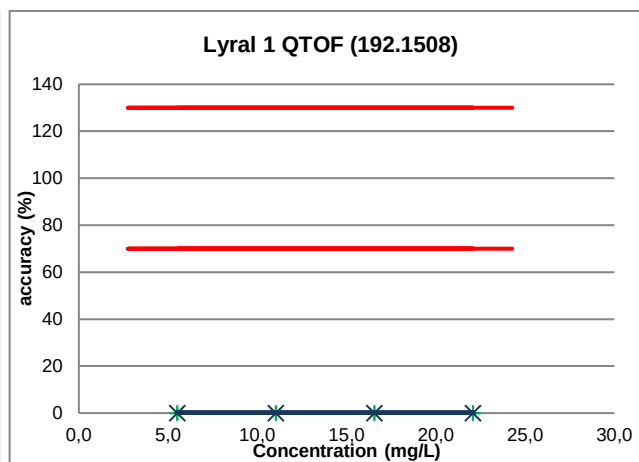
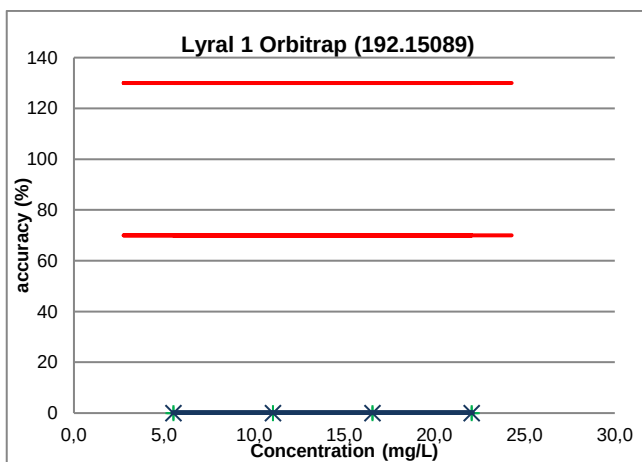
Annexes



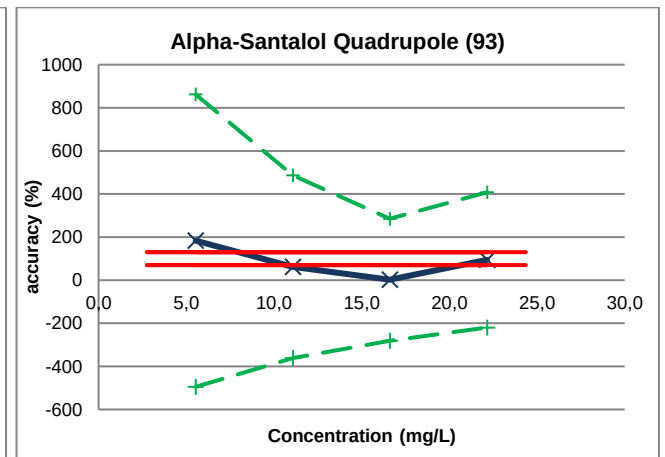
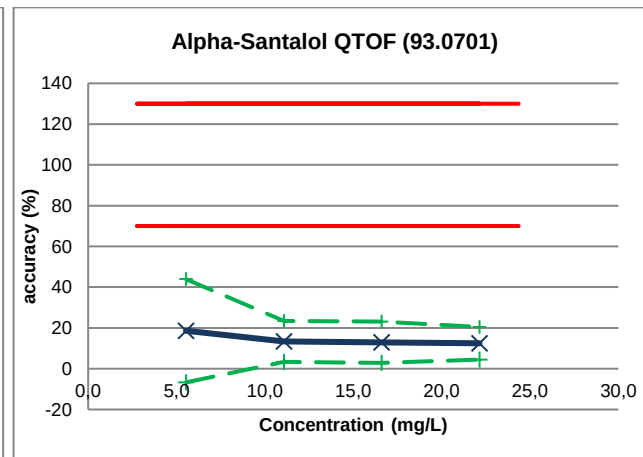
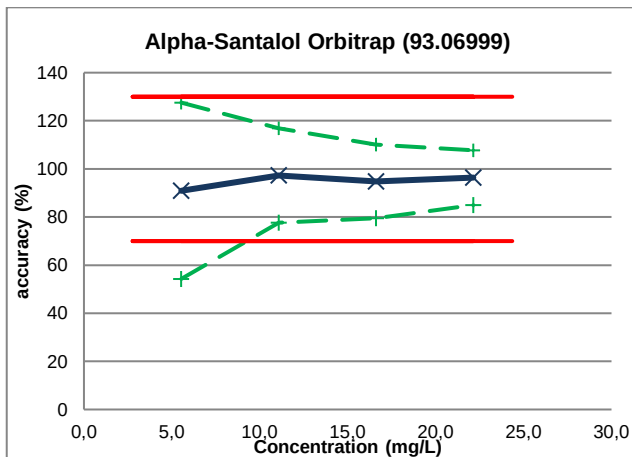
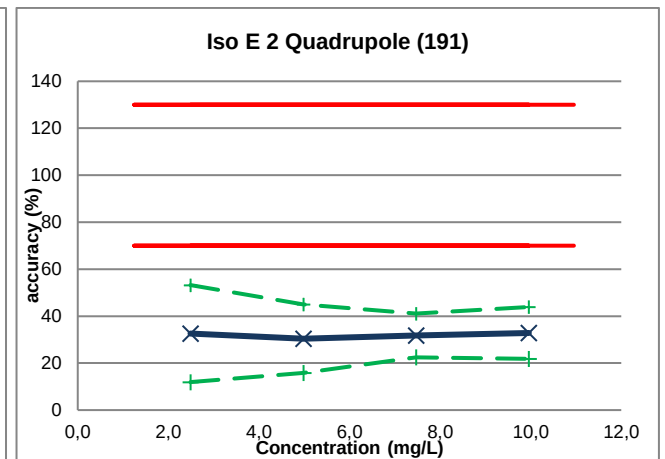
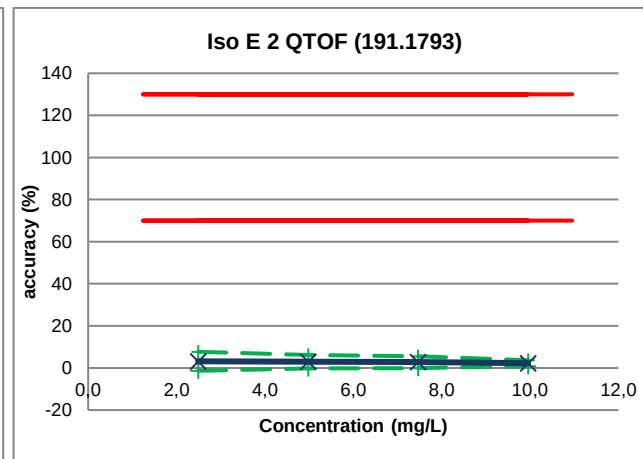
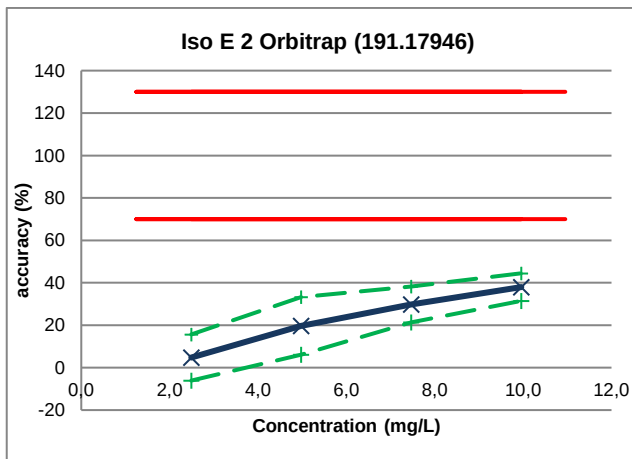
Annexes



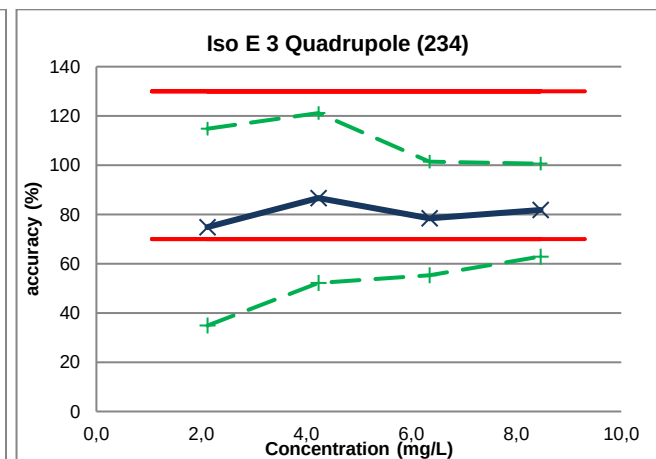
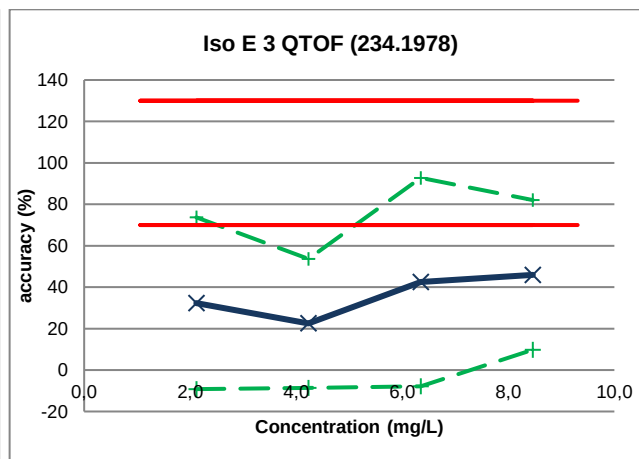
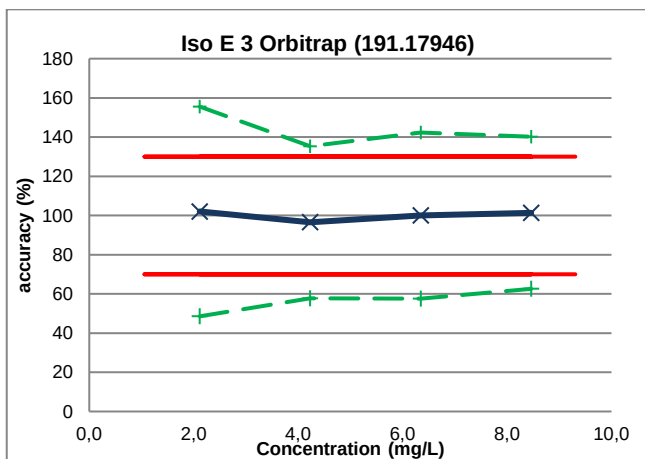
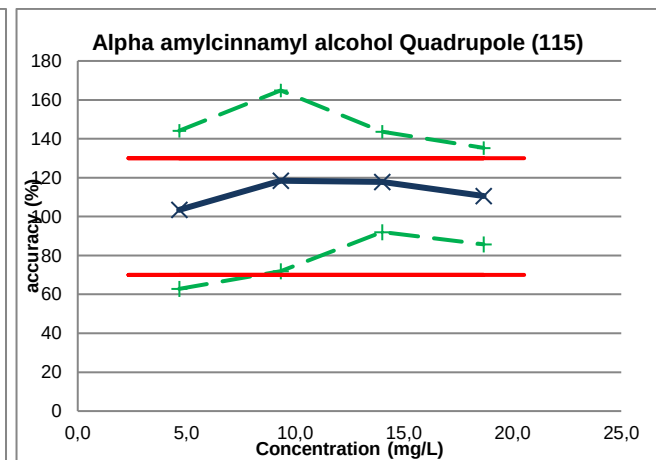
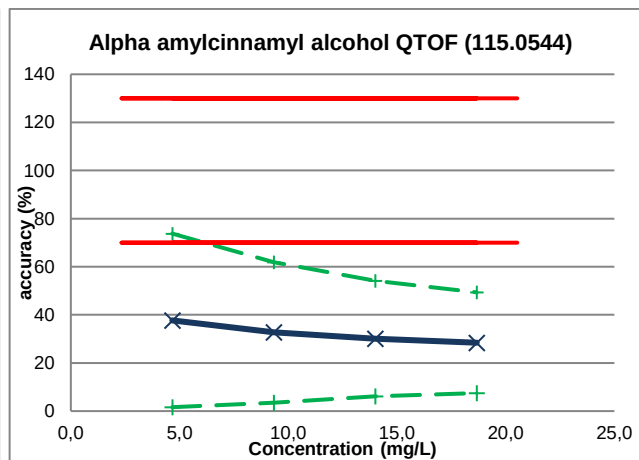
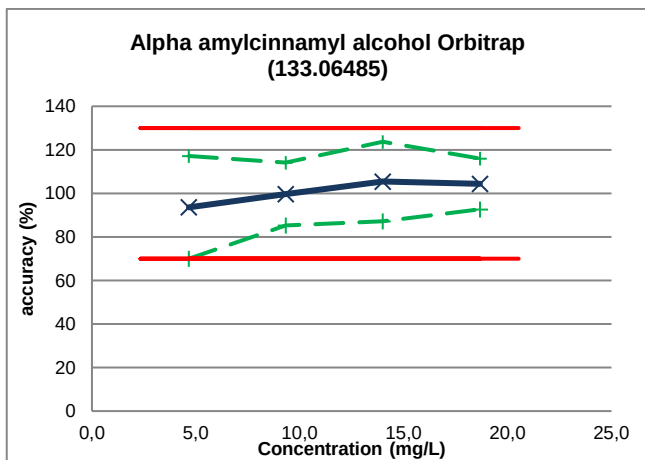
Annexes



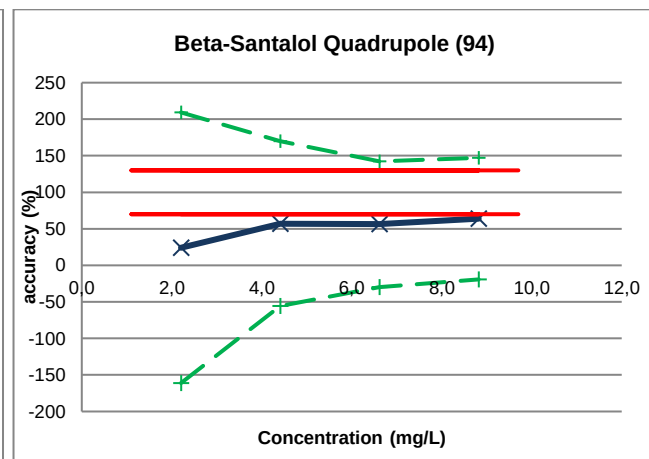
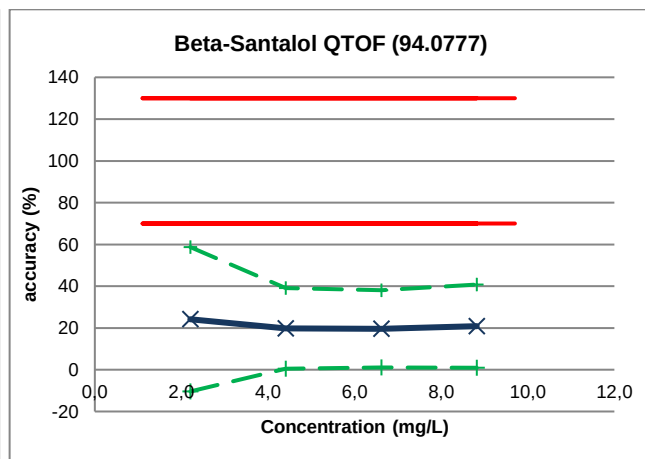
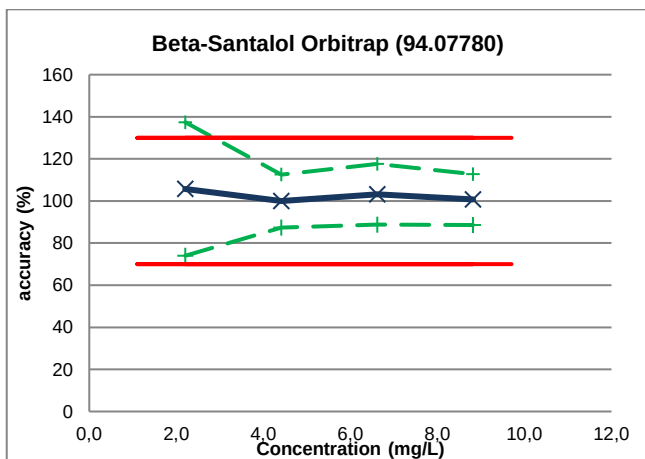
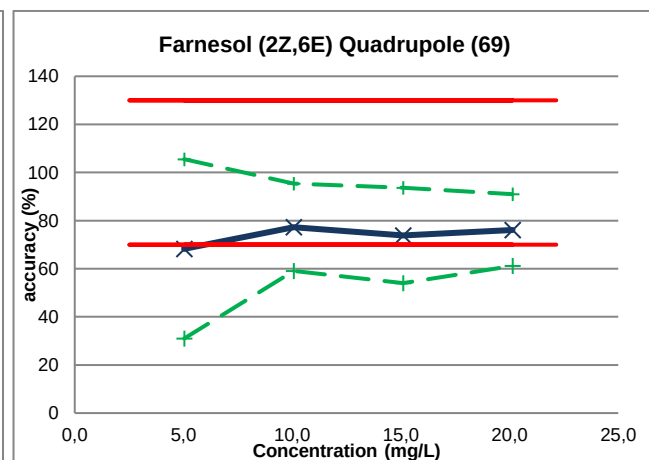
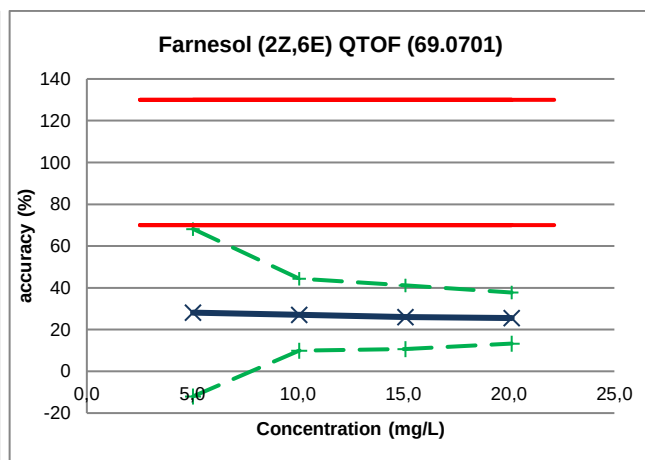
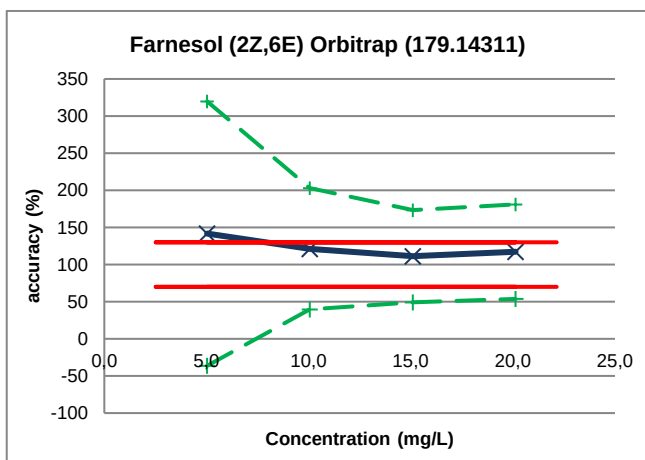
Annexes



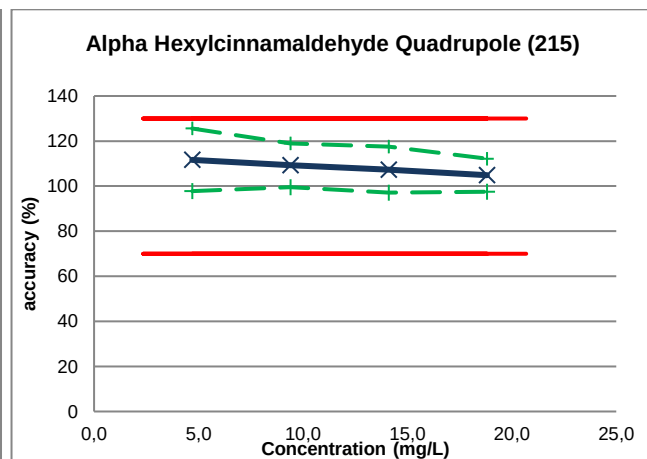
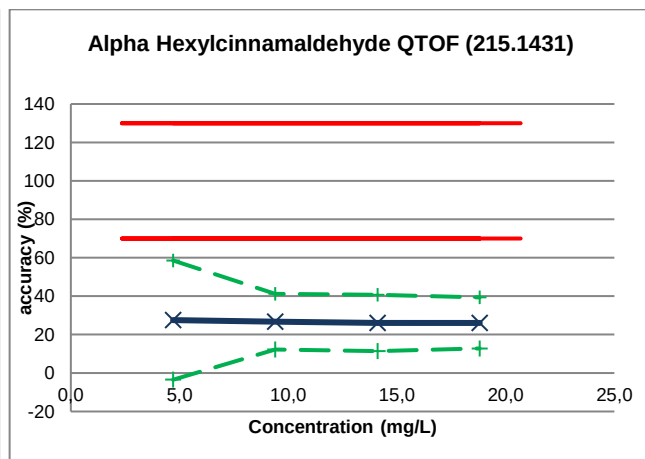
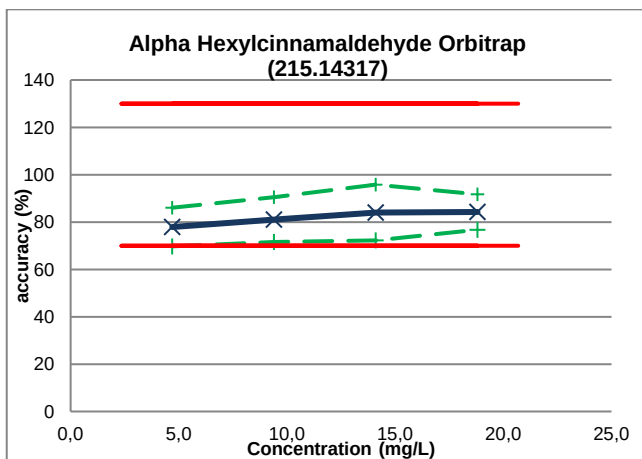
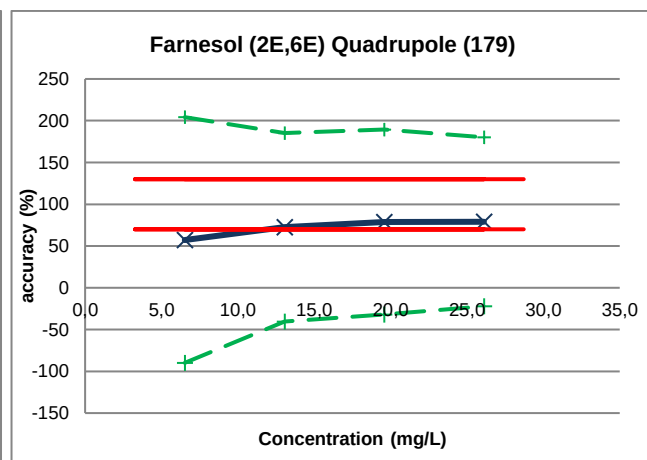
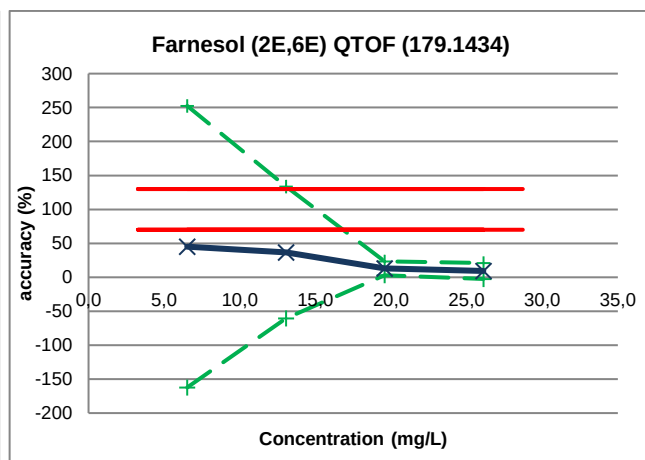
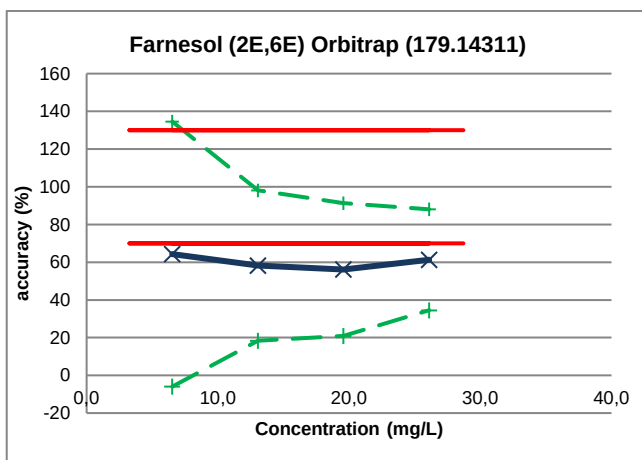
Annexes



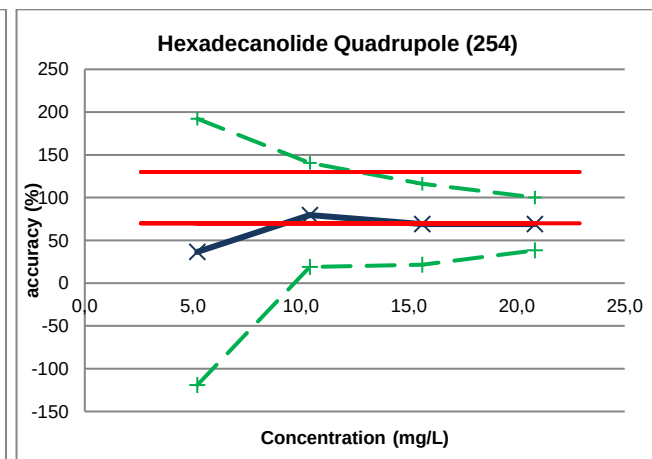
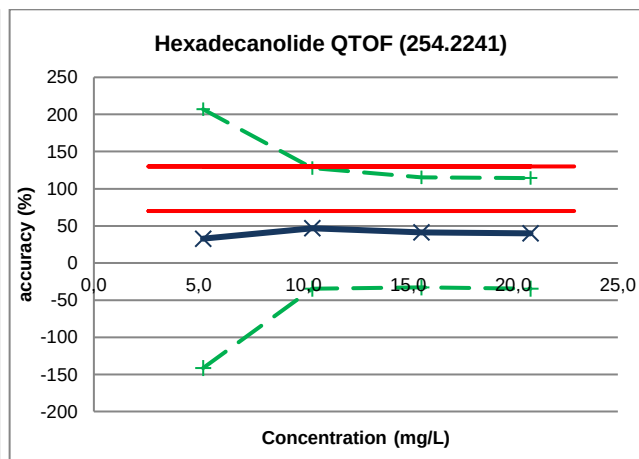
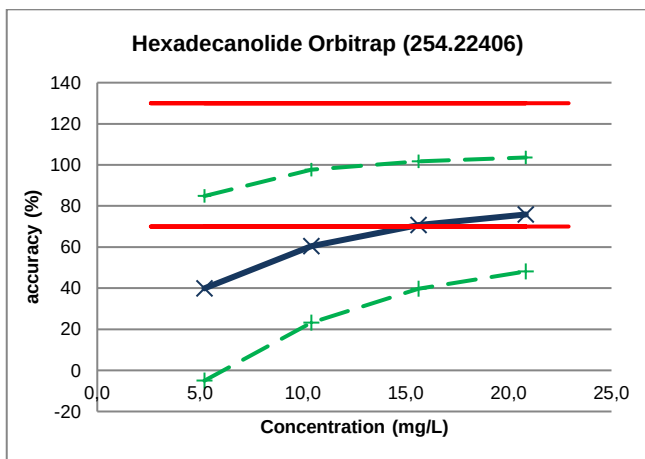
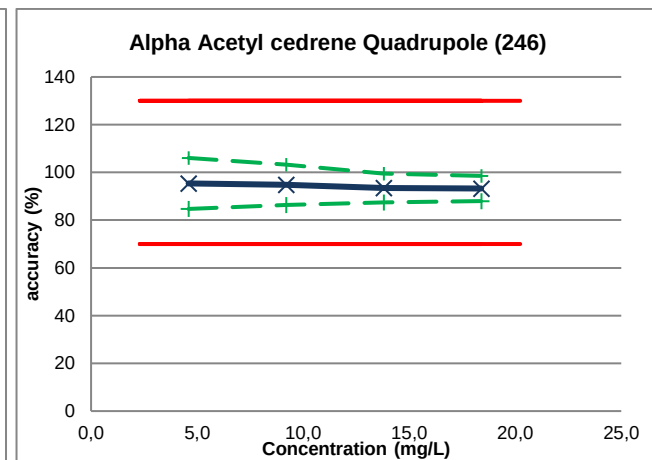
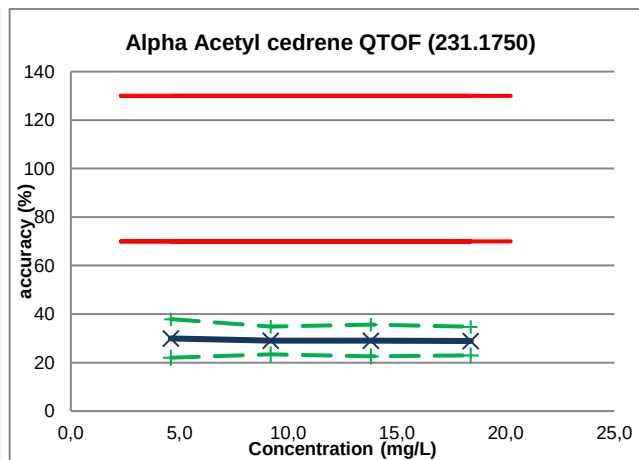
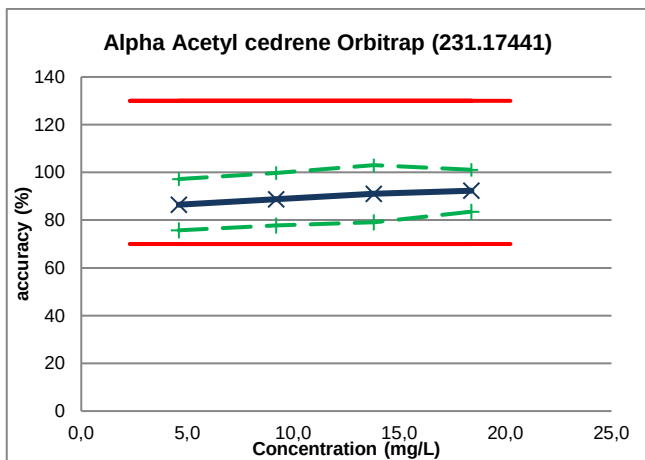
Annexes



Annexes

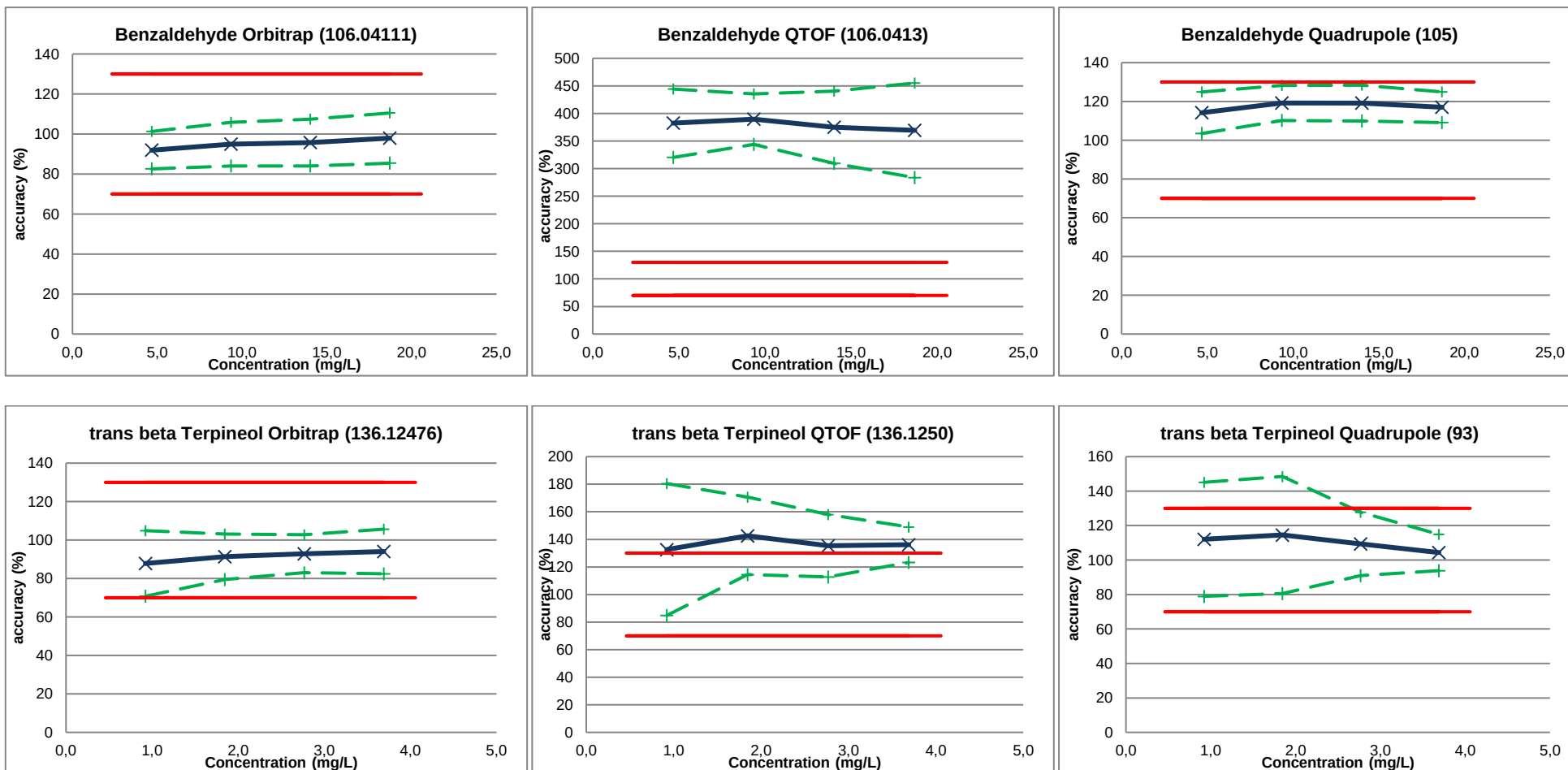


Annexes

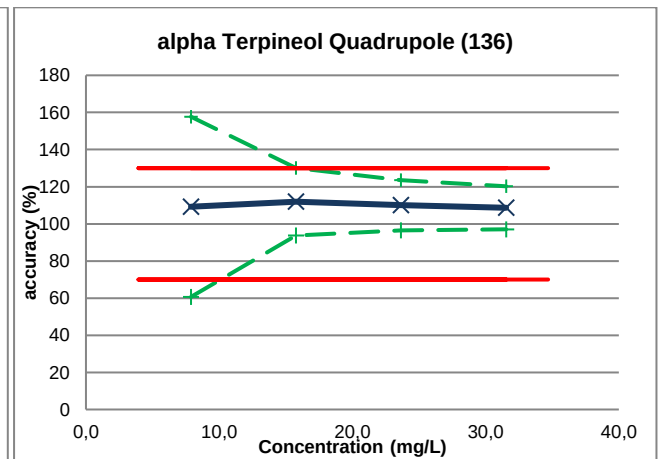
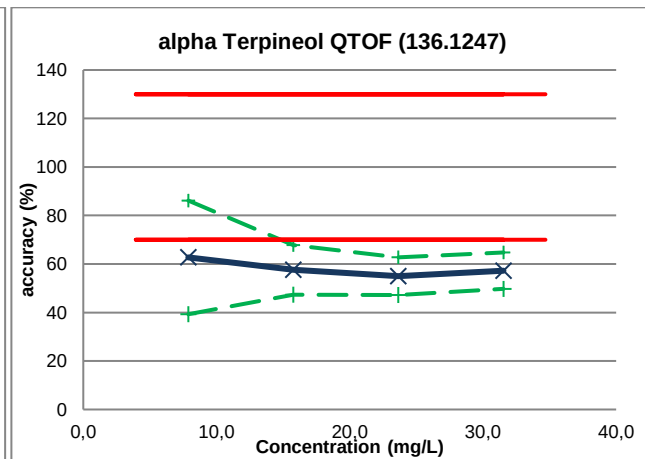
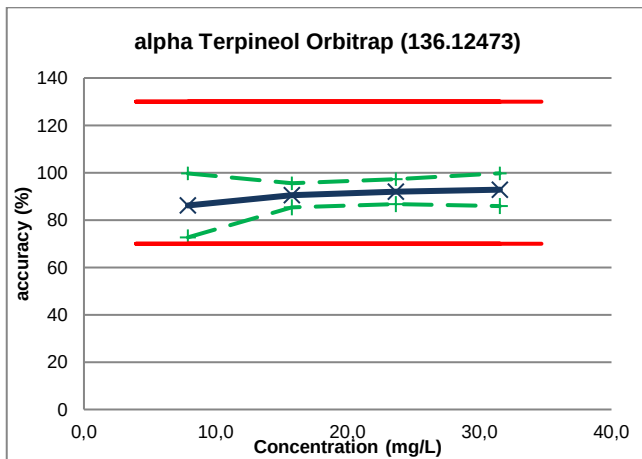
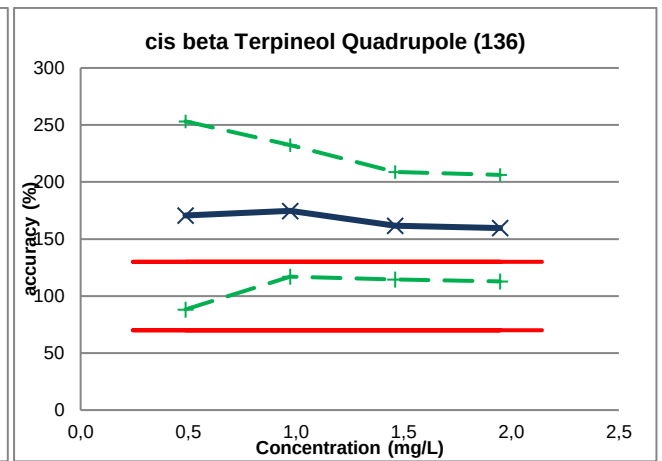
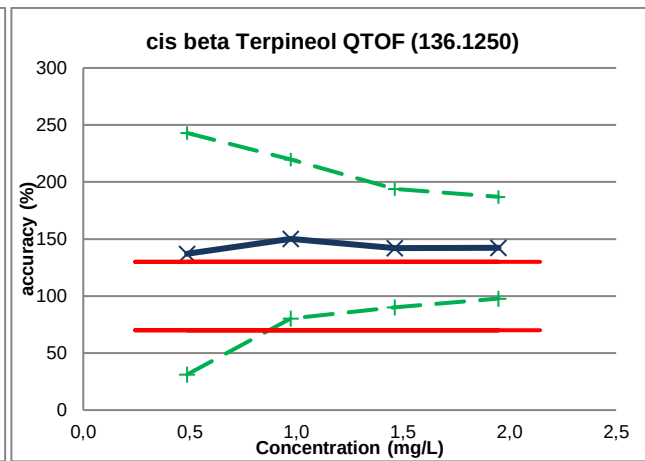
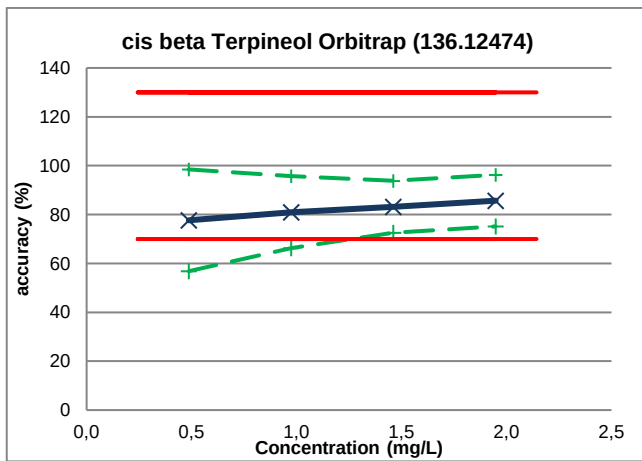


Annexes

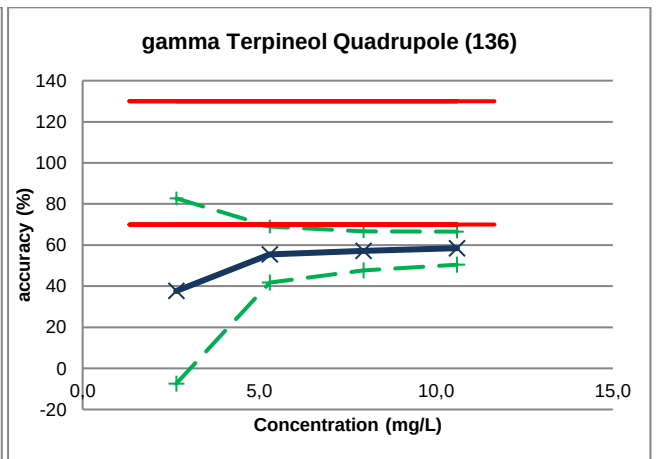
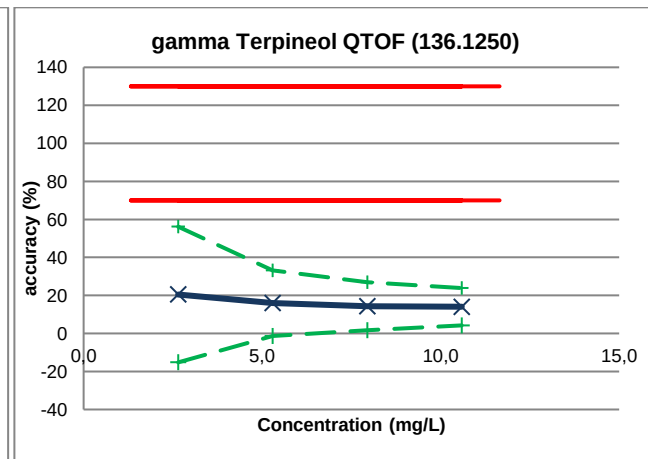
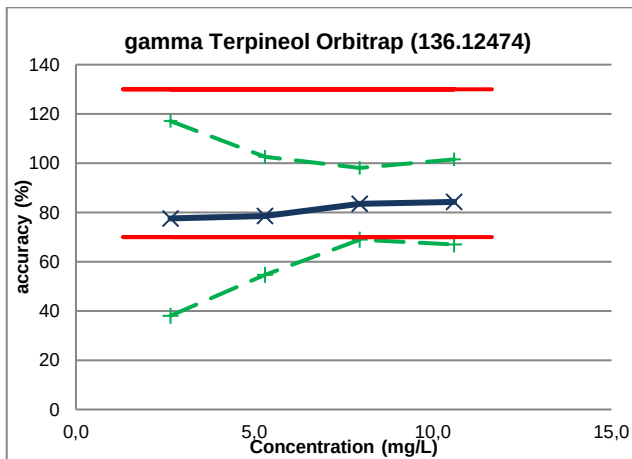
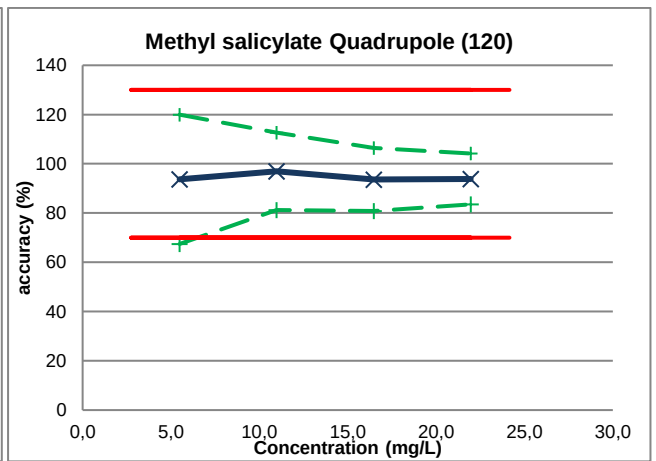
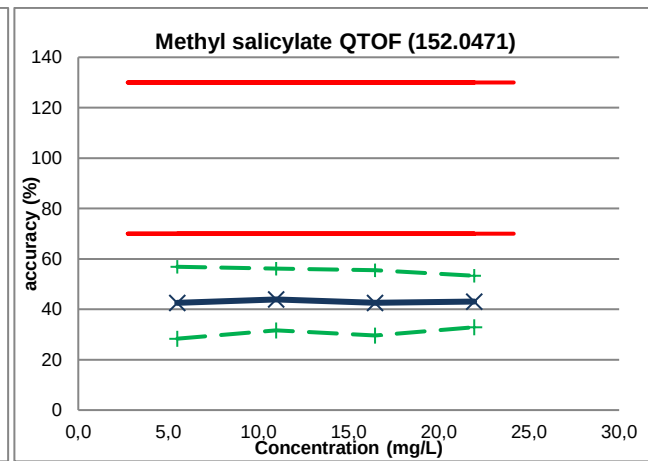
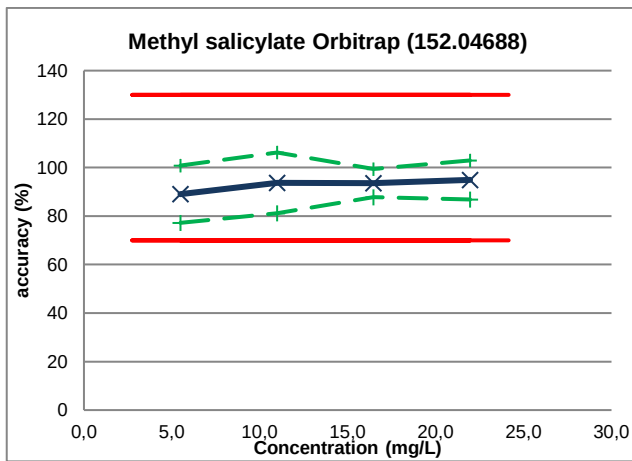
5 Données supplémentaires 4 de l'analyse des allergènes par HRMS, Profils d'exactitude de la matrice F



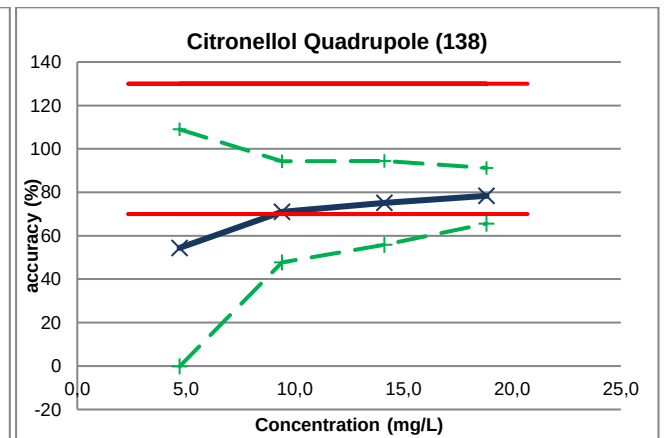
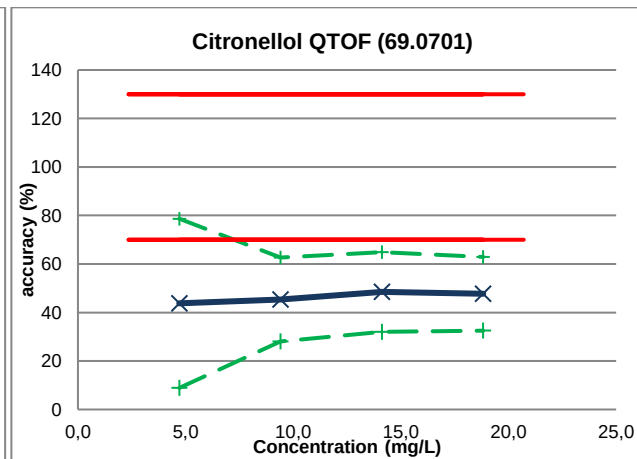
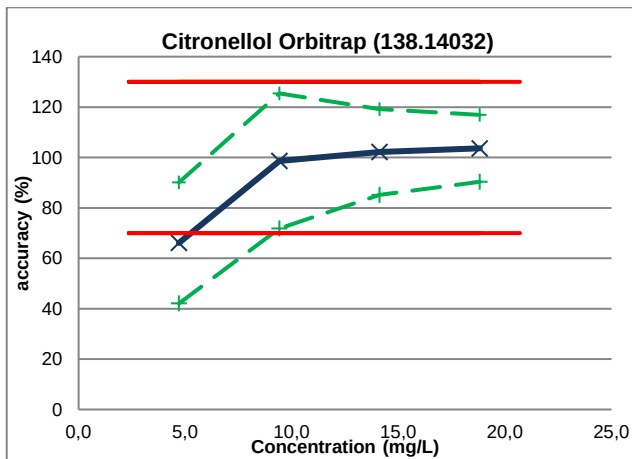
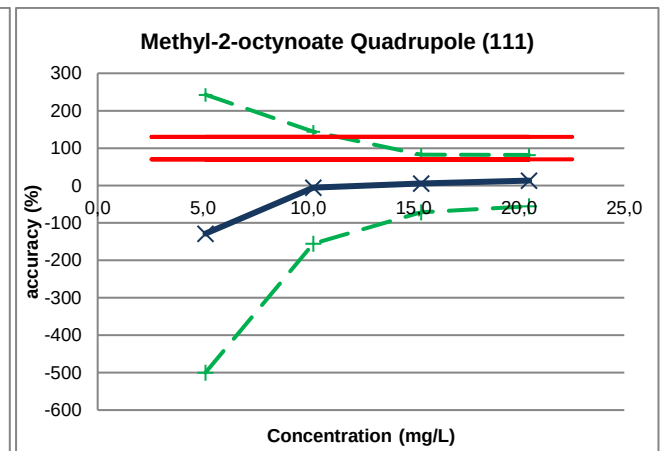
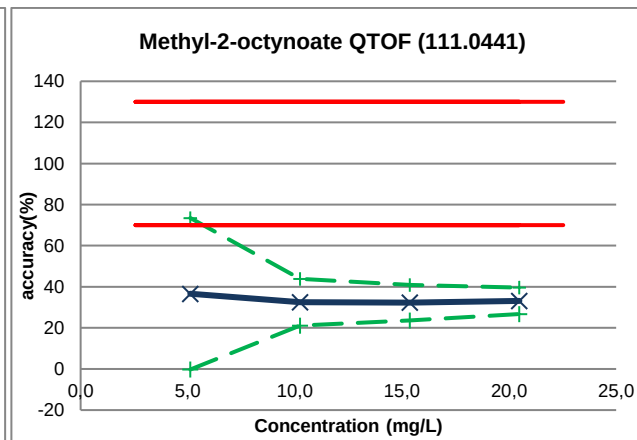
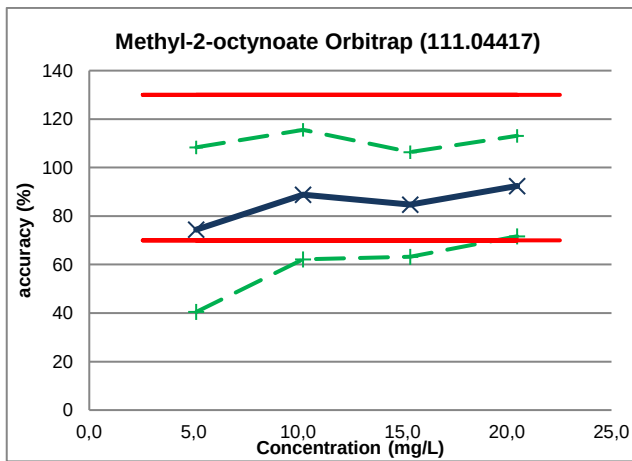
Annexes



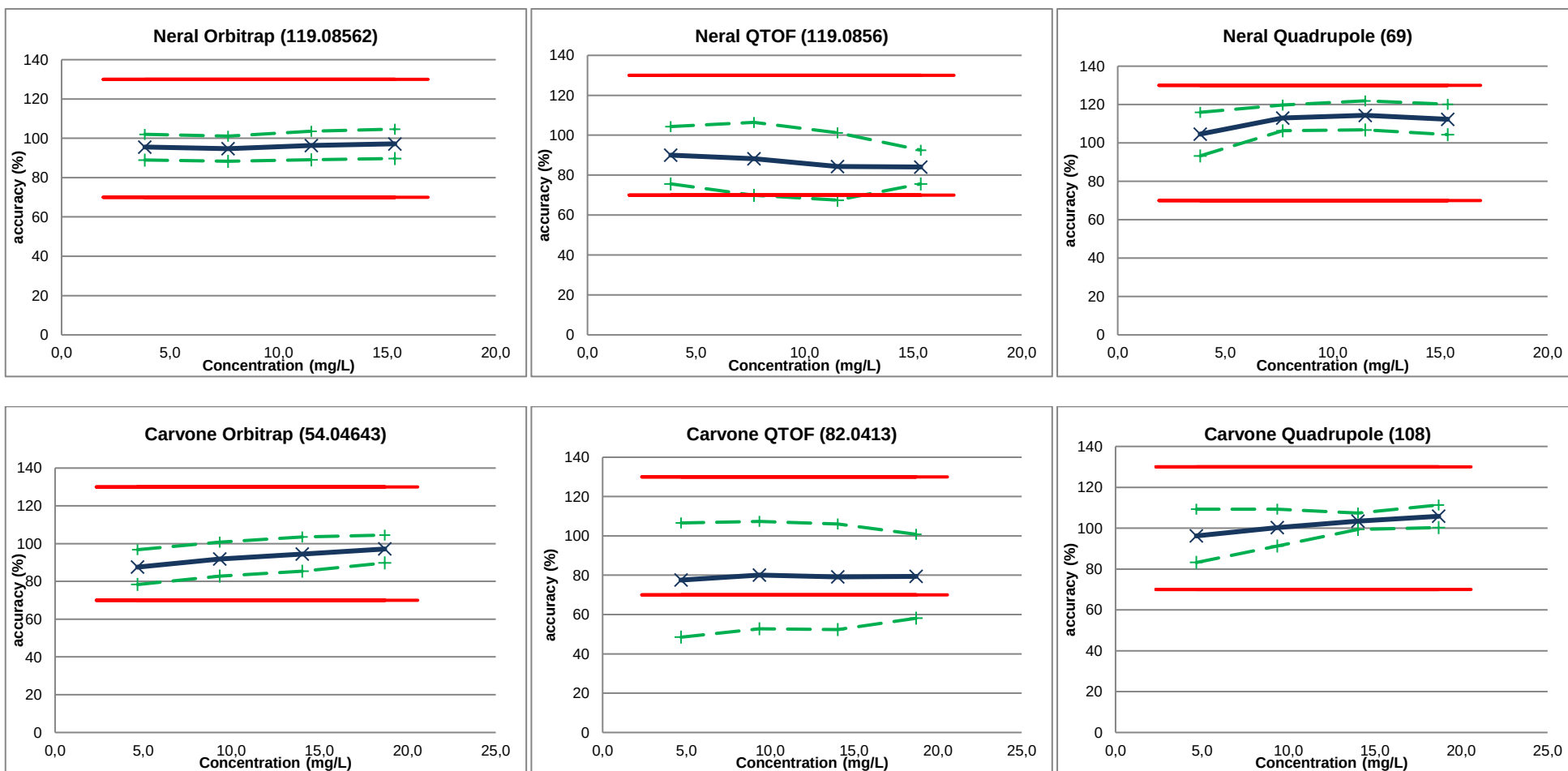
Annexes



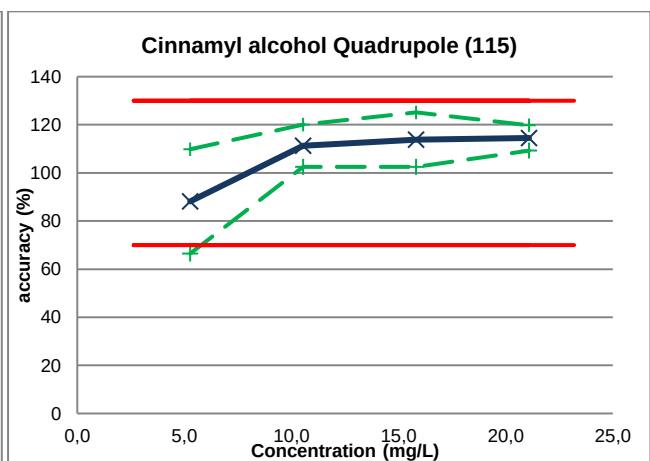
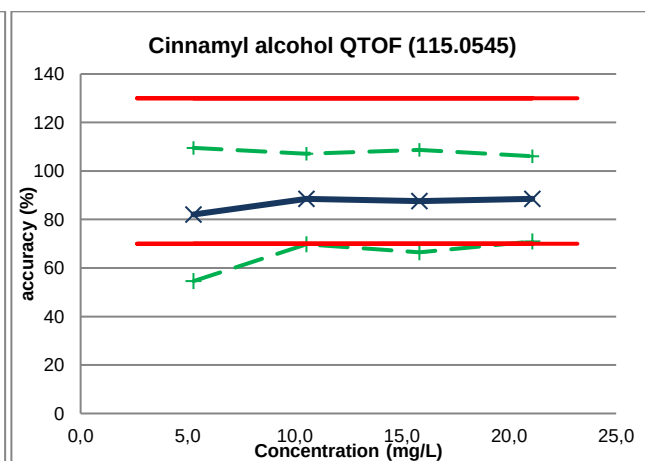
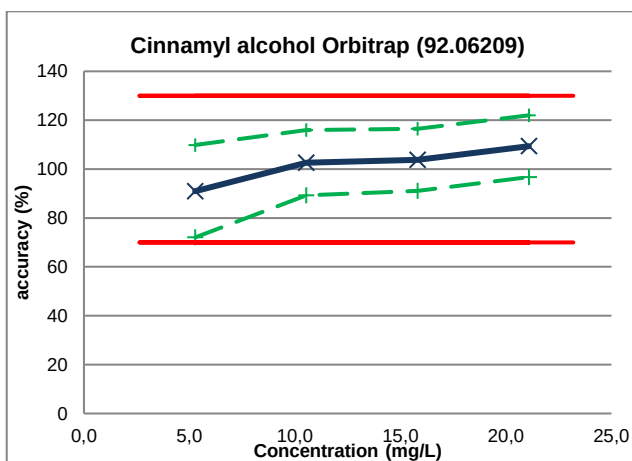
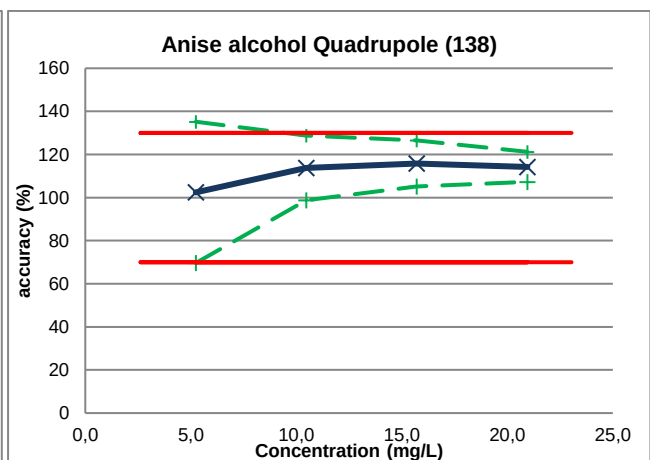
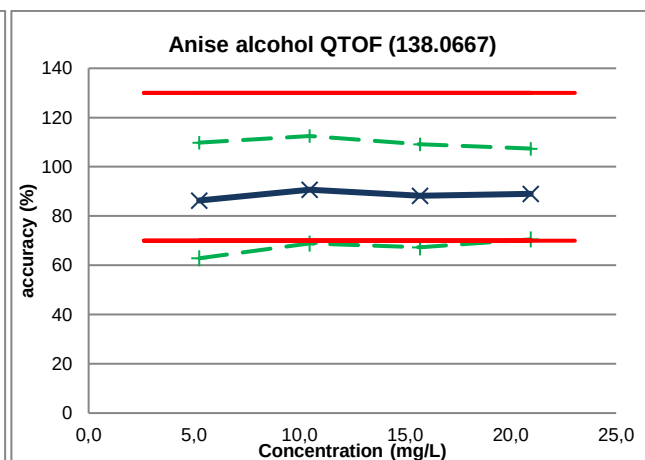
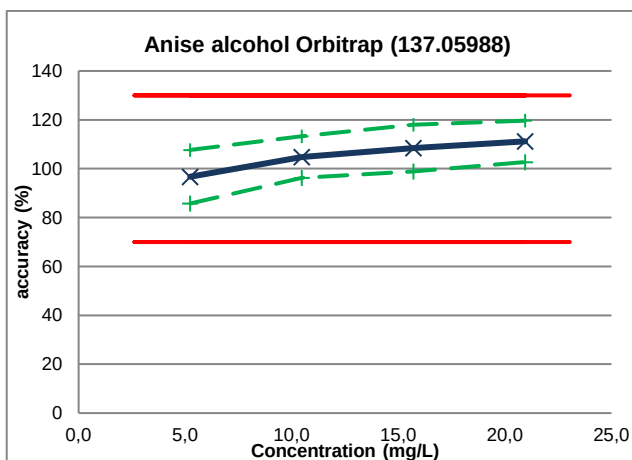
Annexes



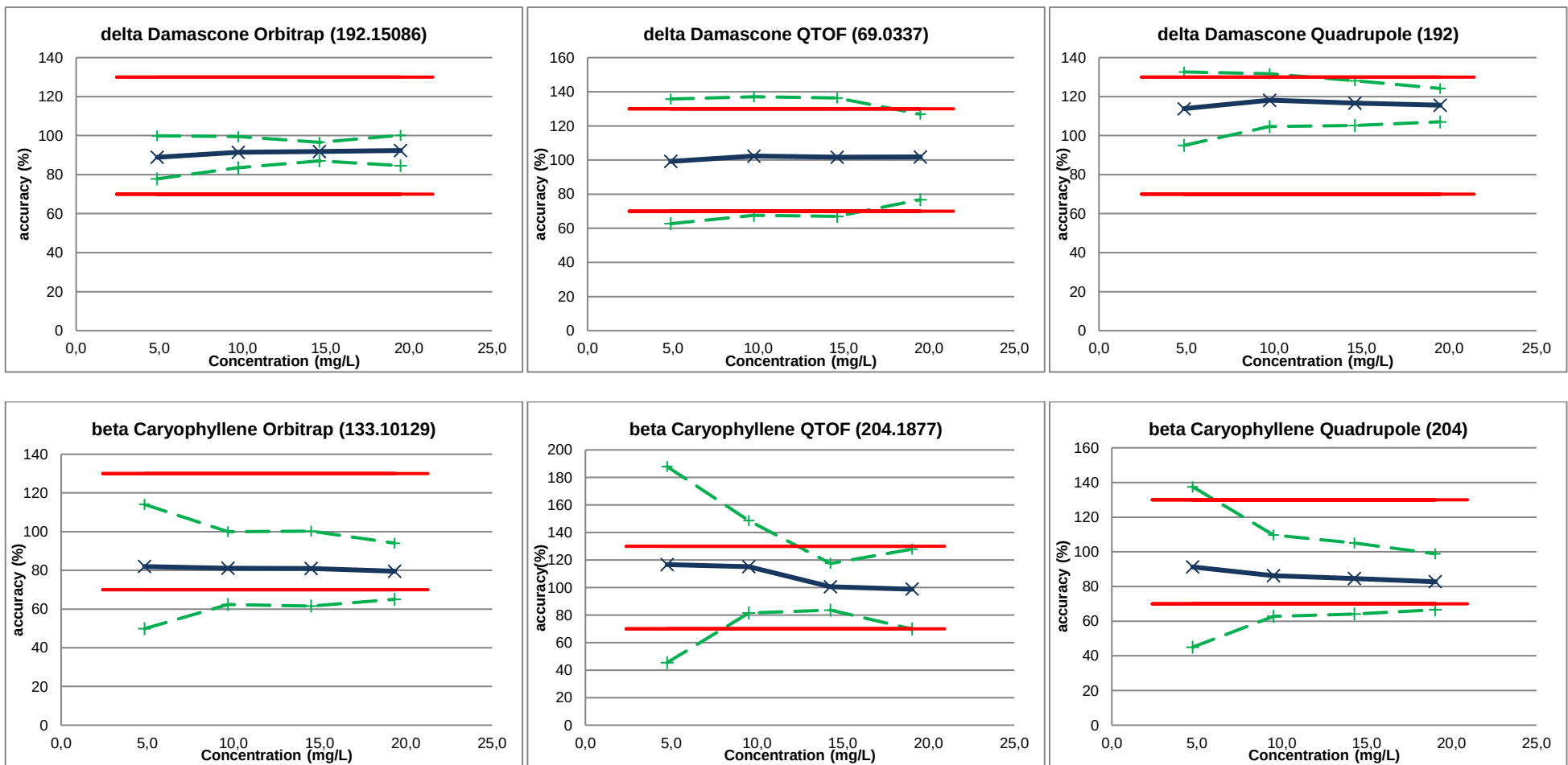
Annexes



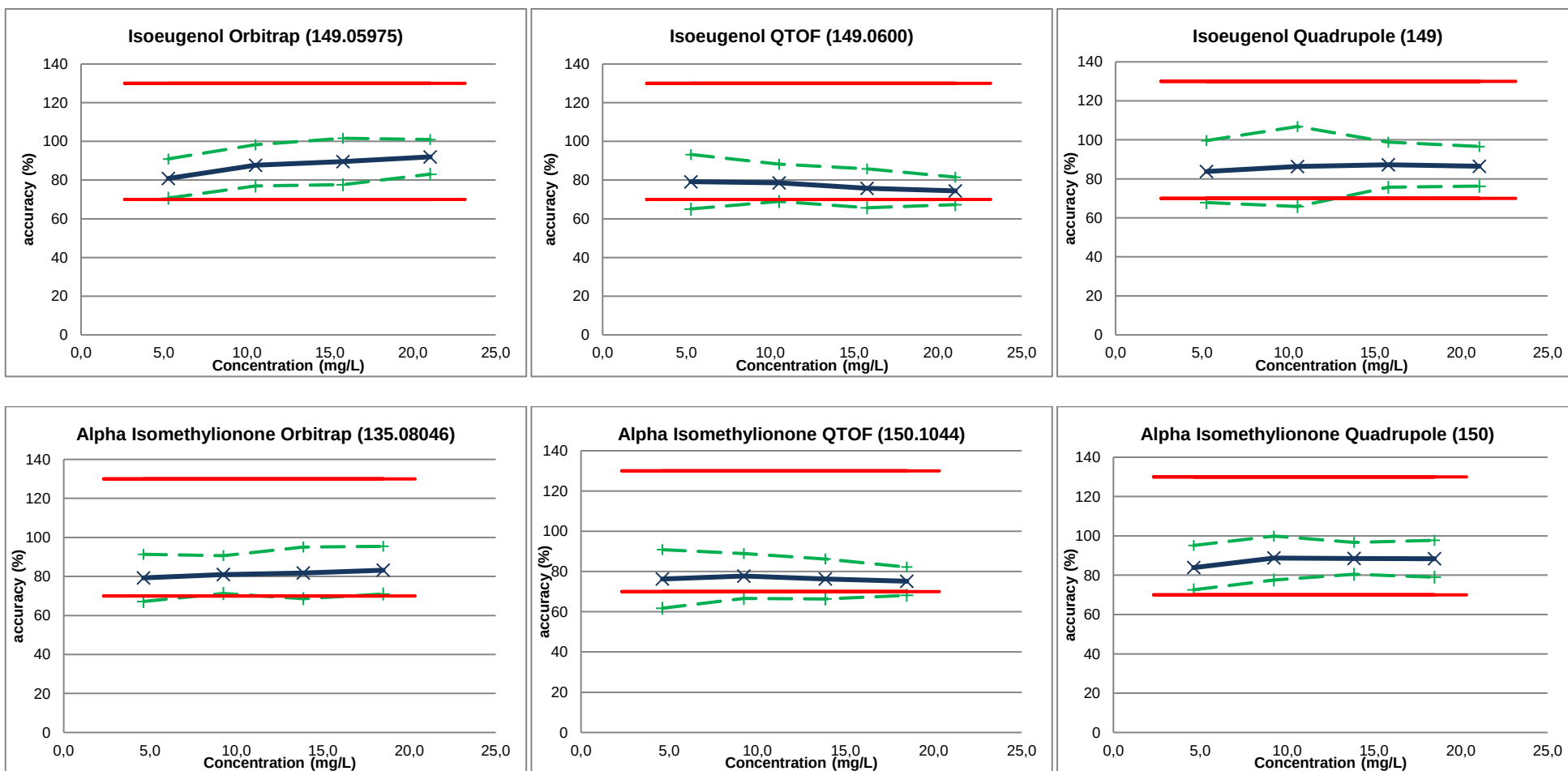
Annexes



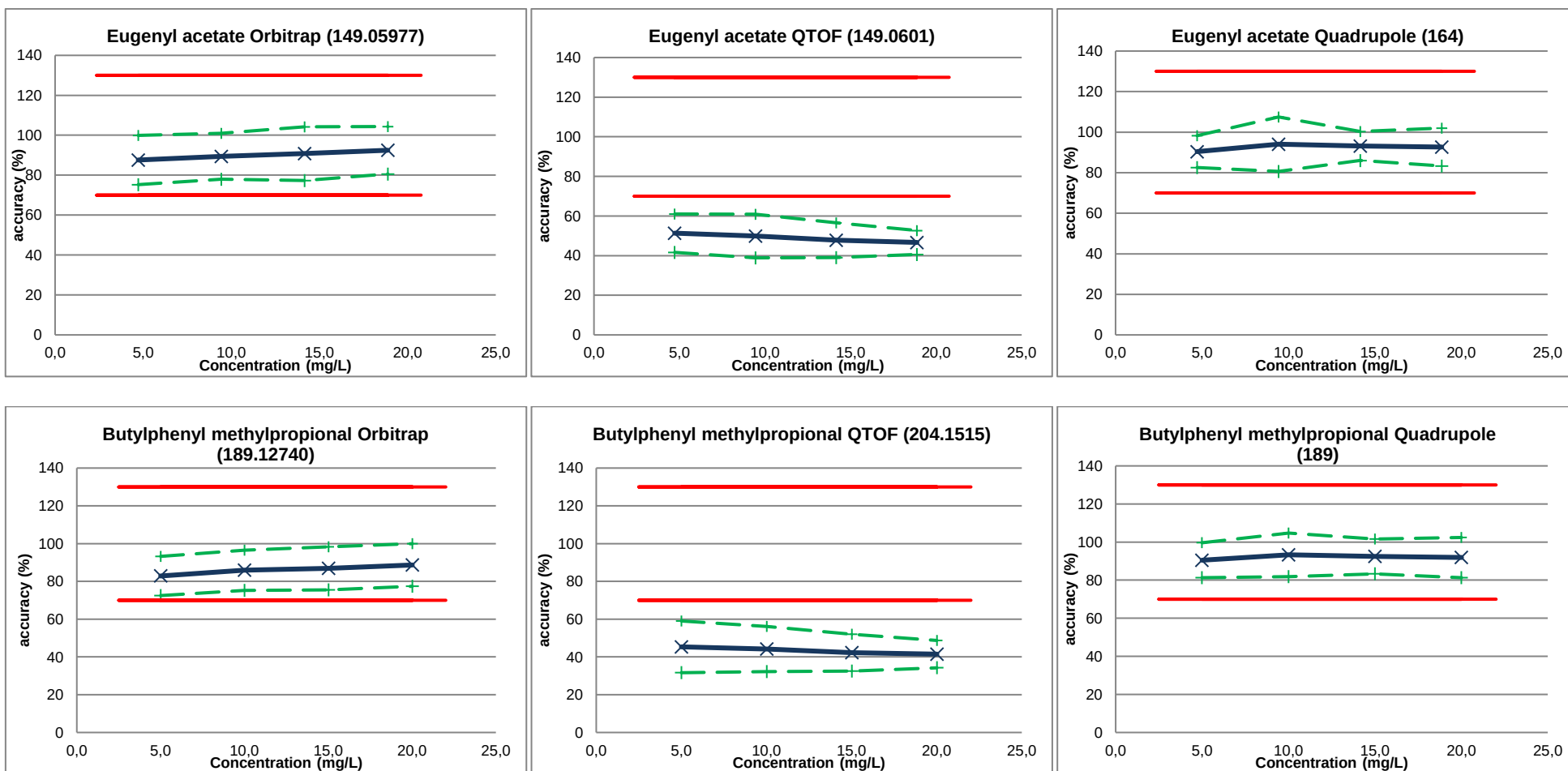
Annexes



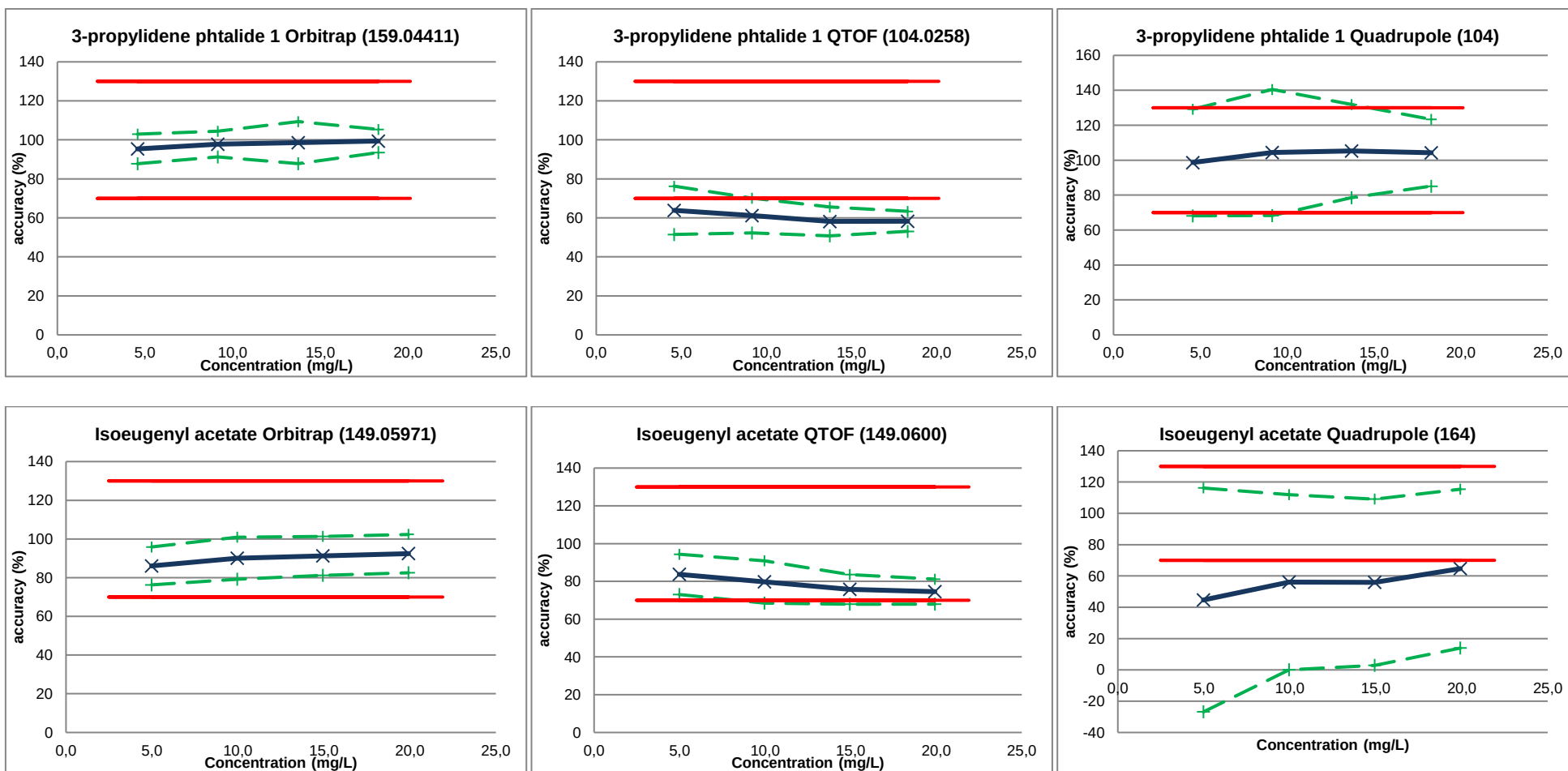
Annexes



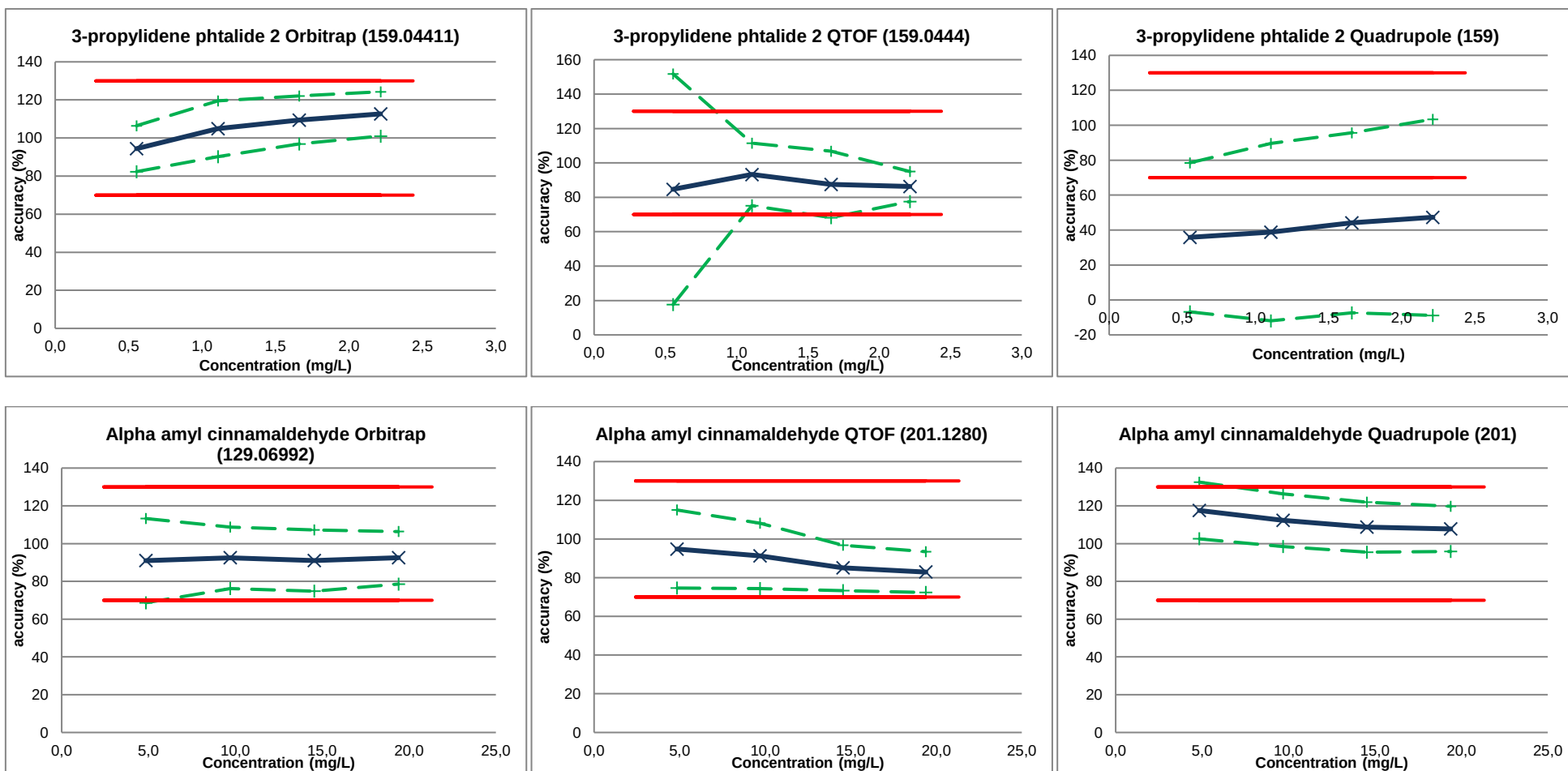
Annexes



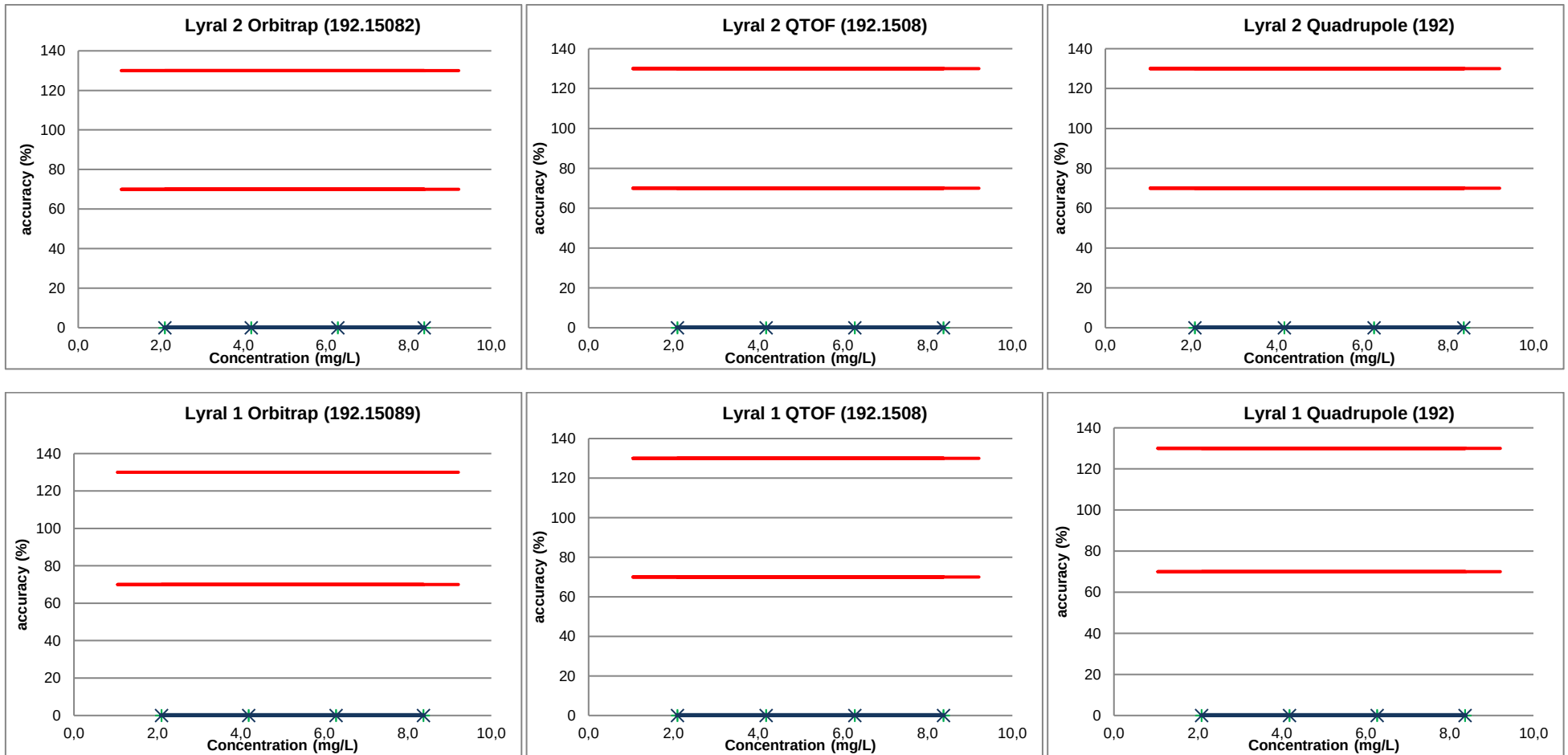
Annexes



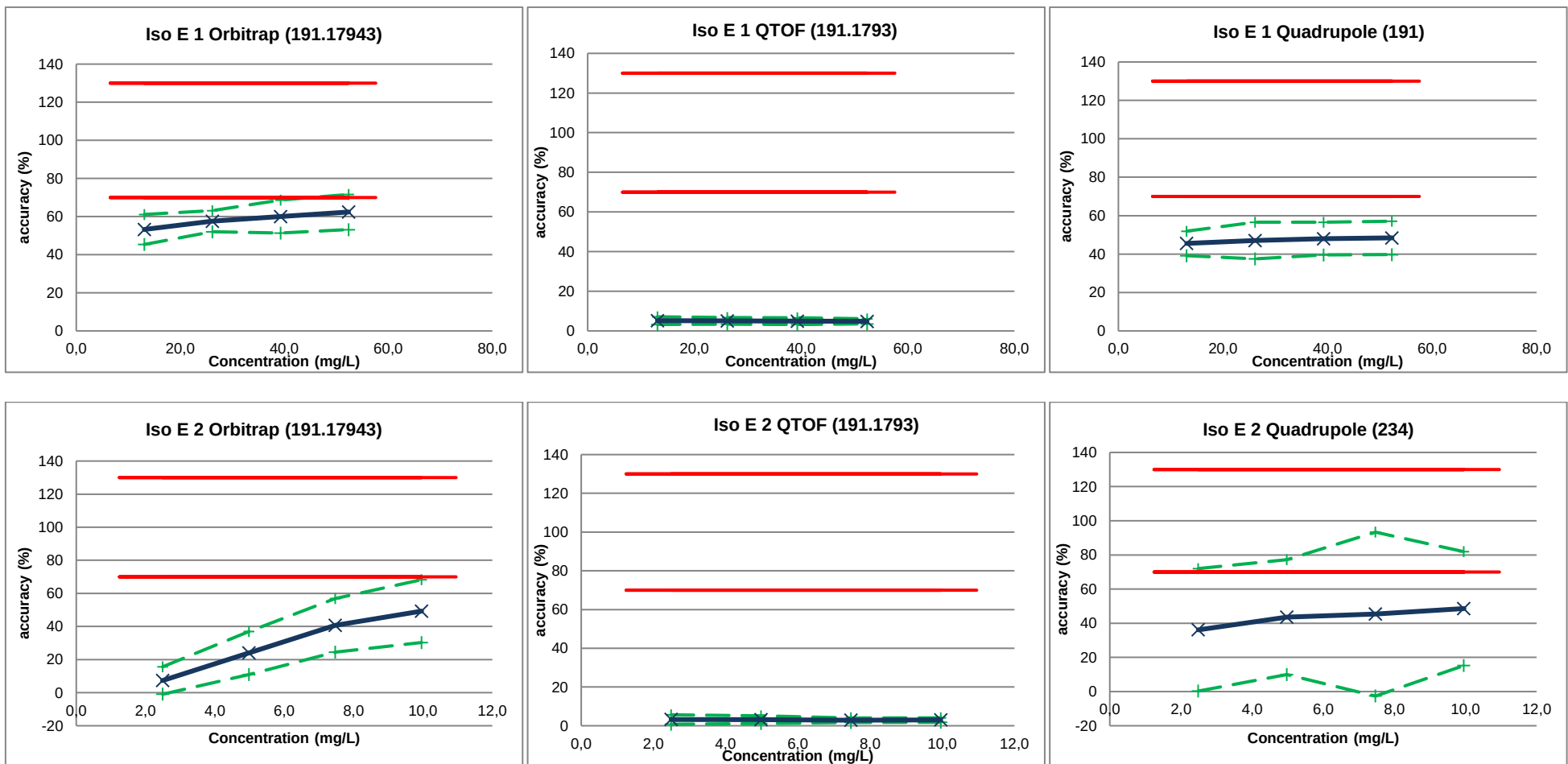
Annexes



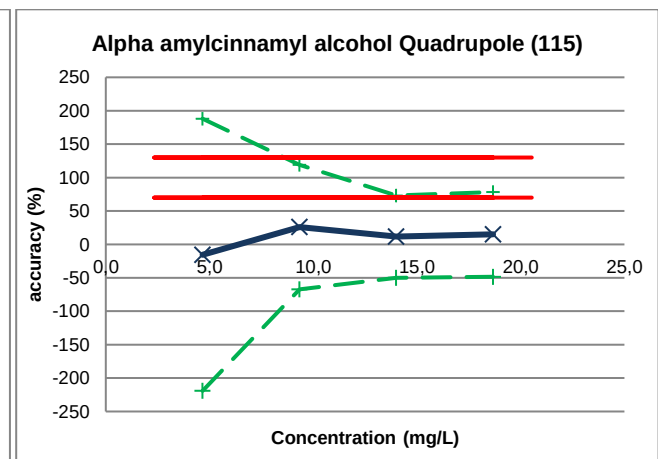
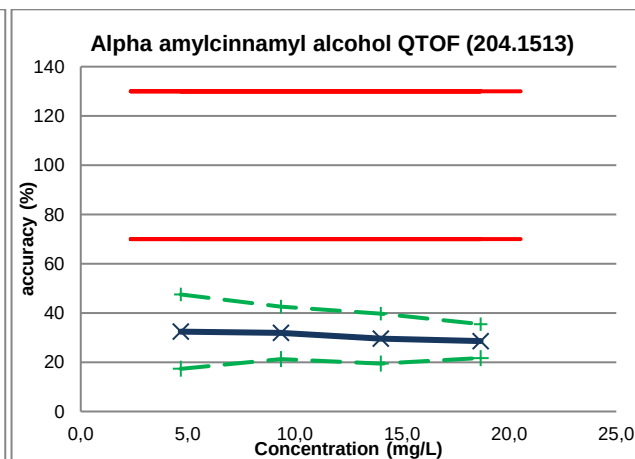
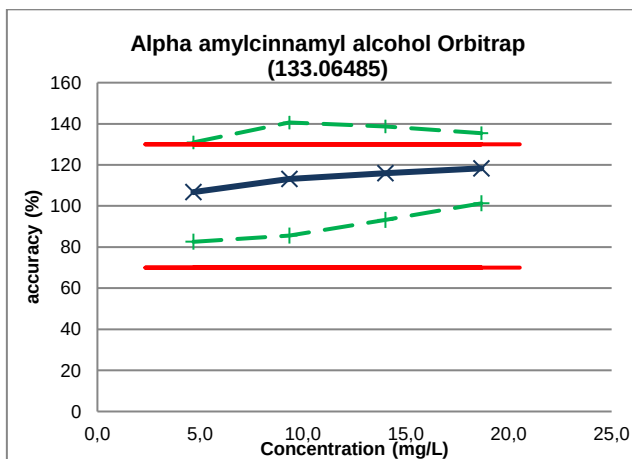
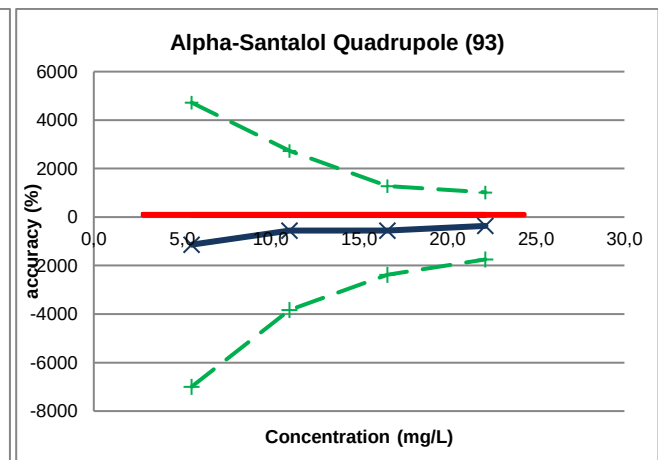
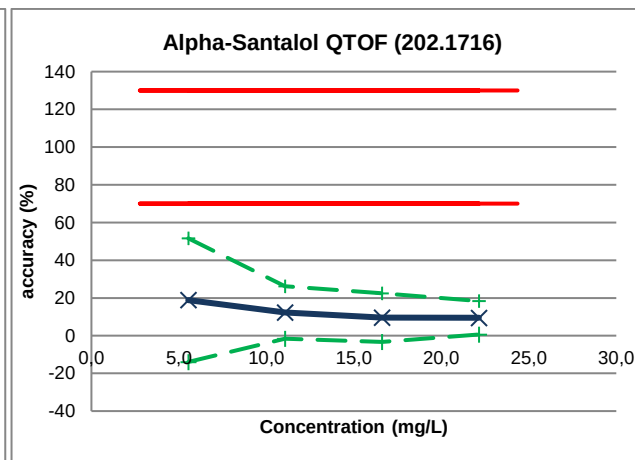
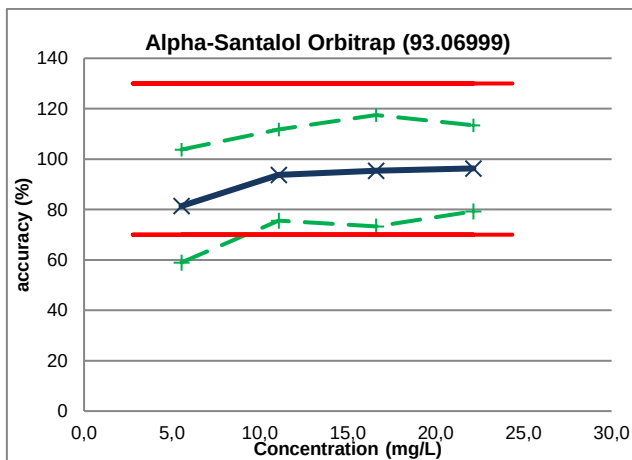
Annexes



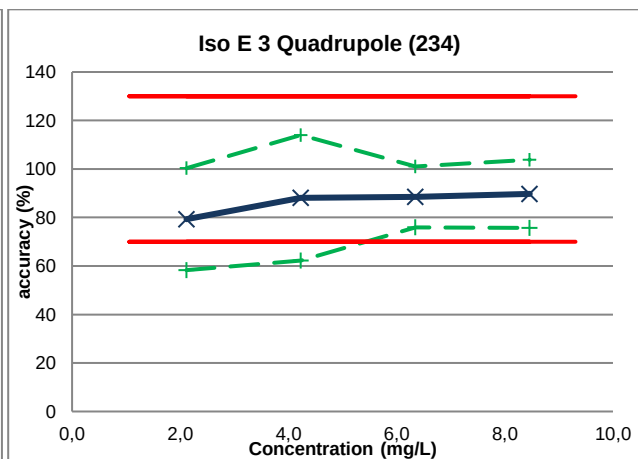
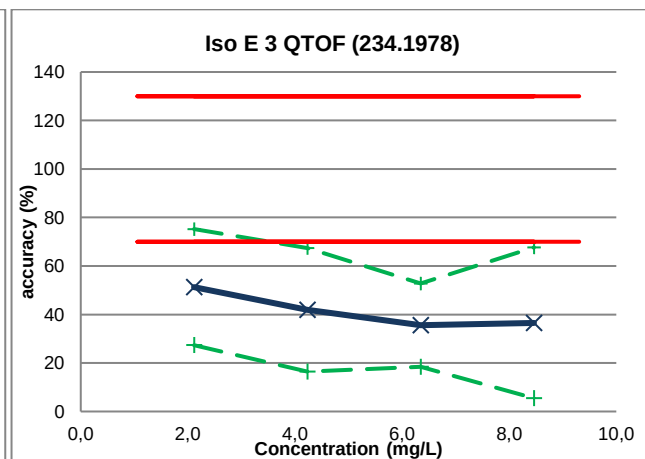
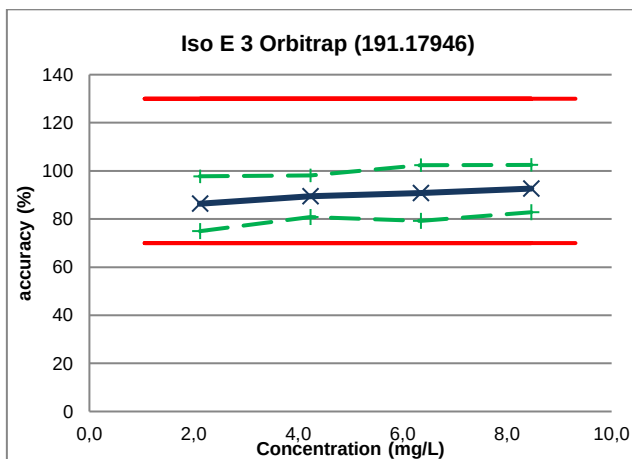
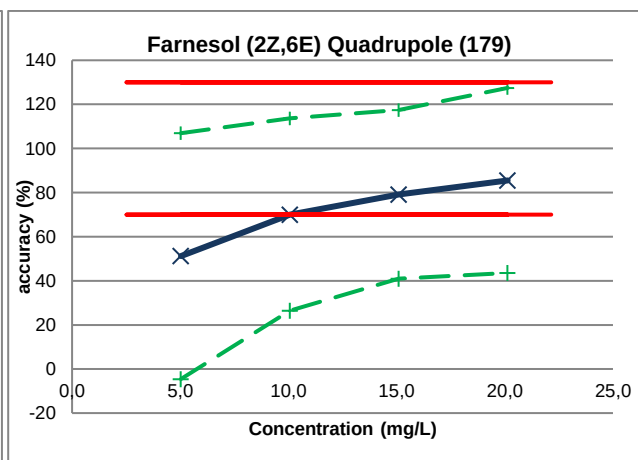
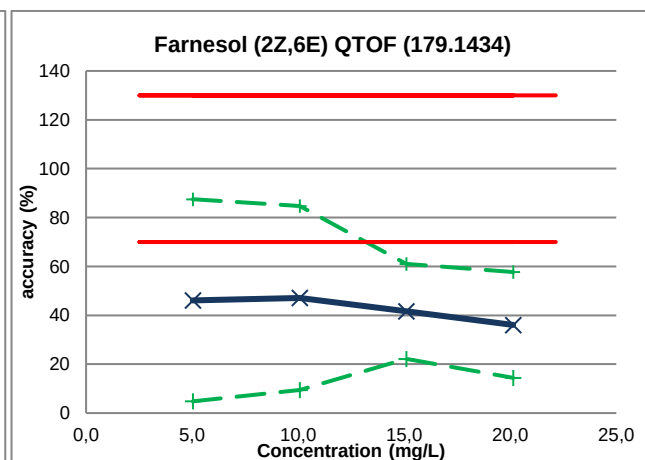
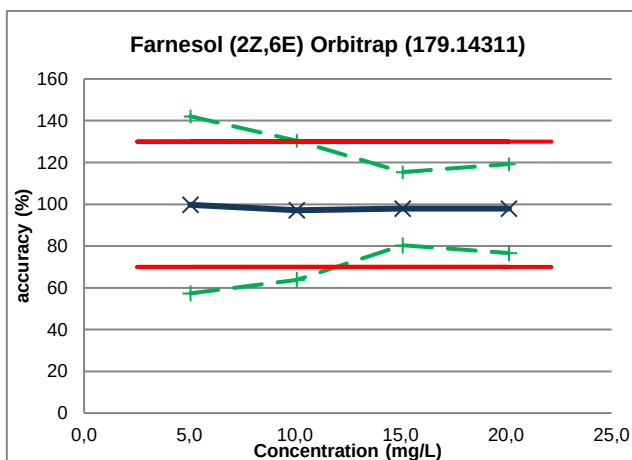
Annexes



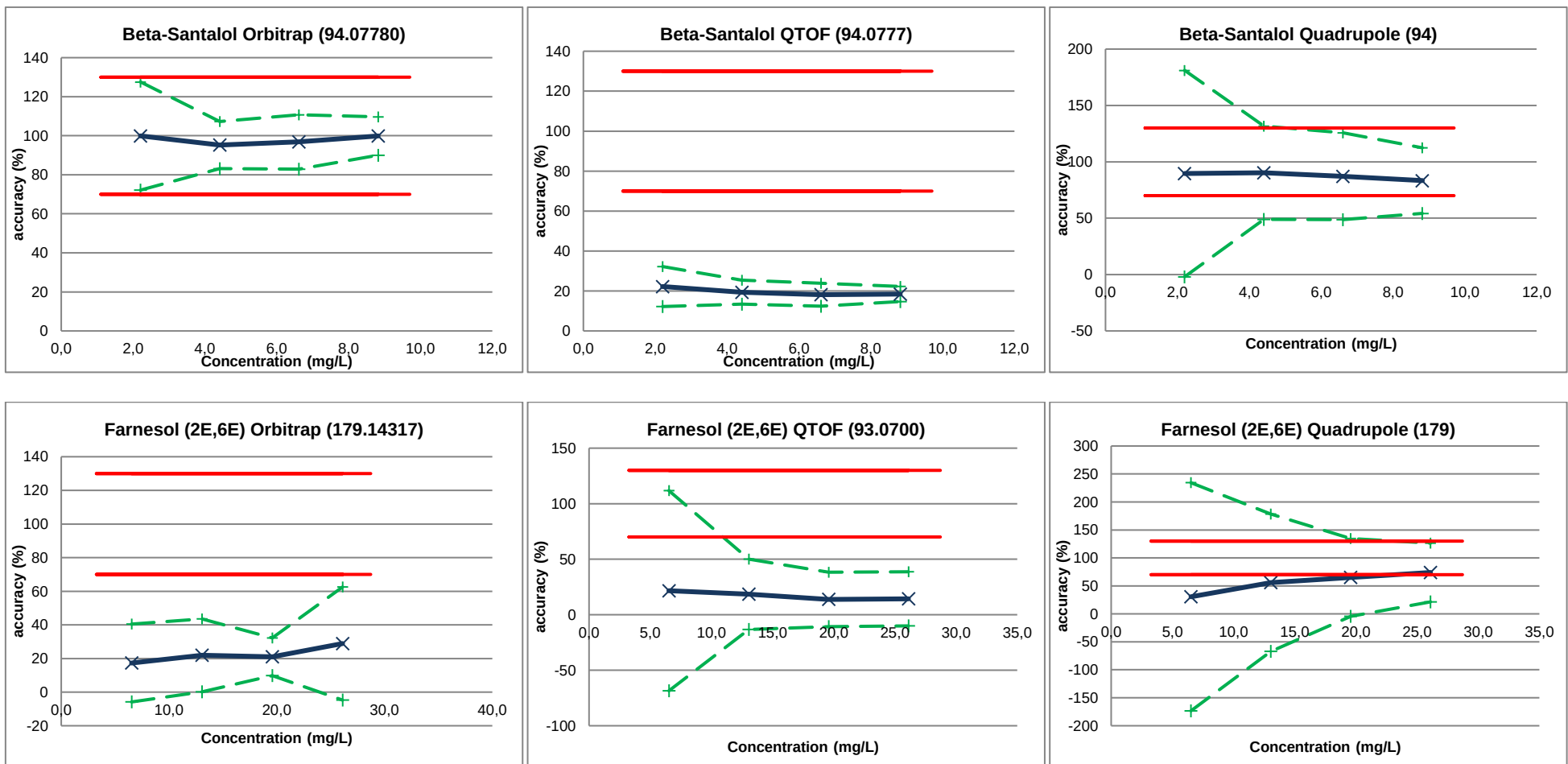
Annexes



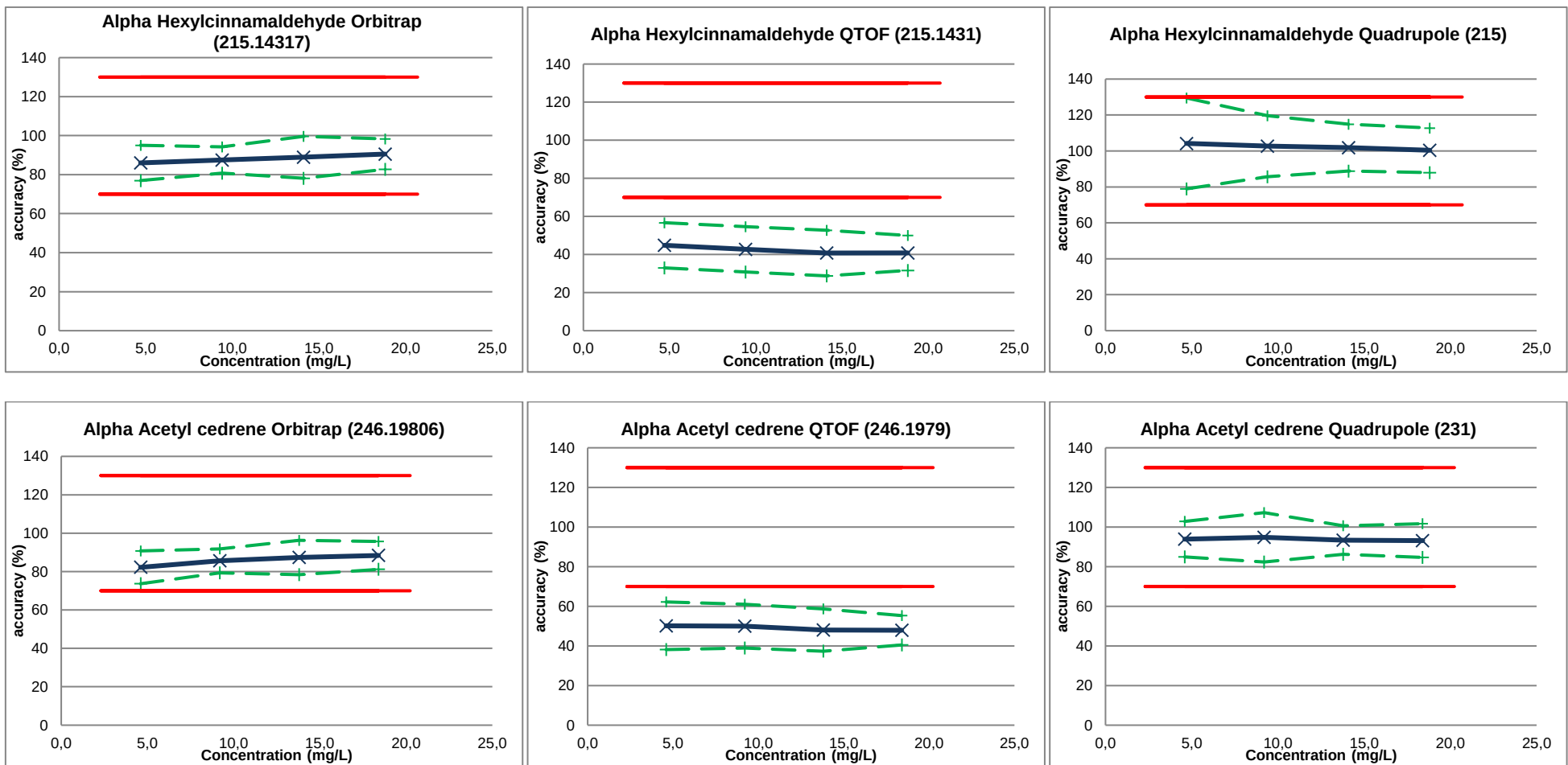
Annexes



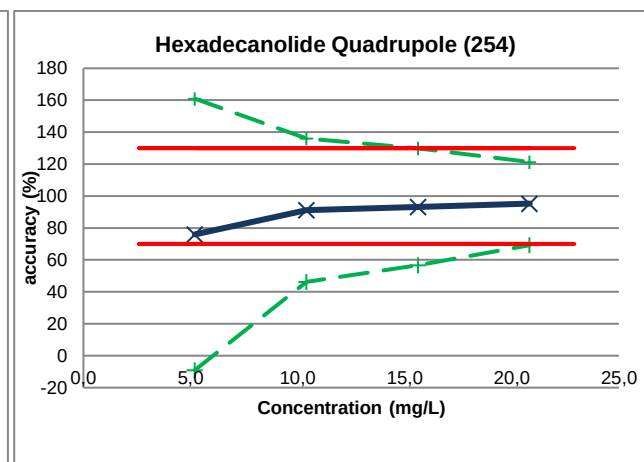
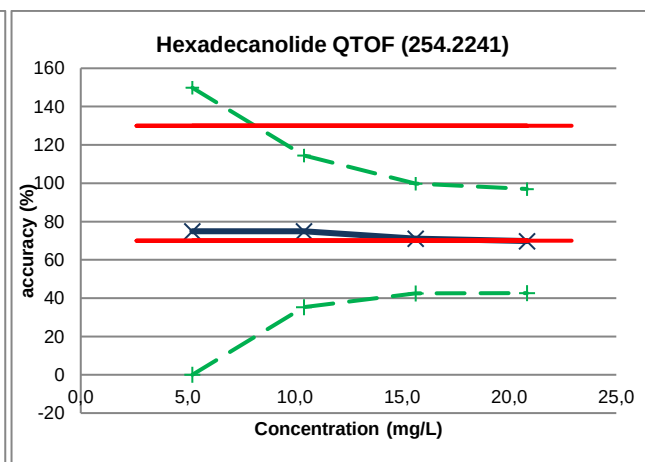
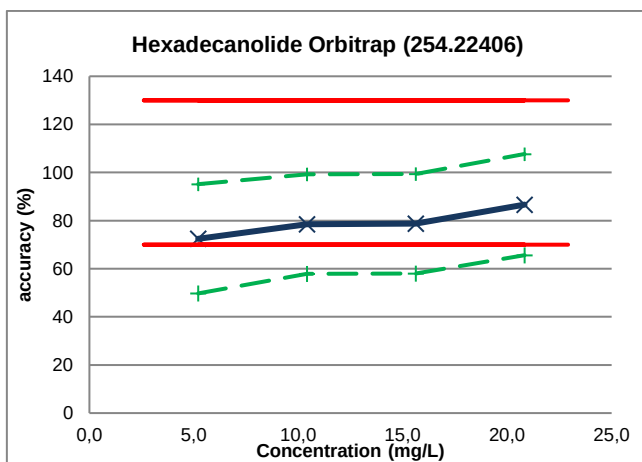
Annexes



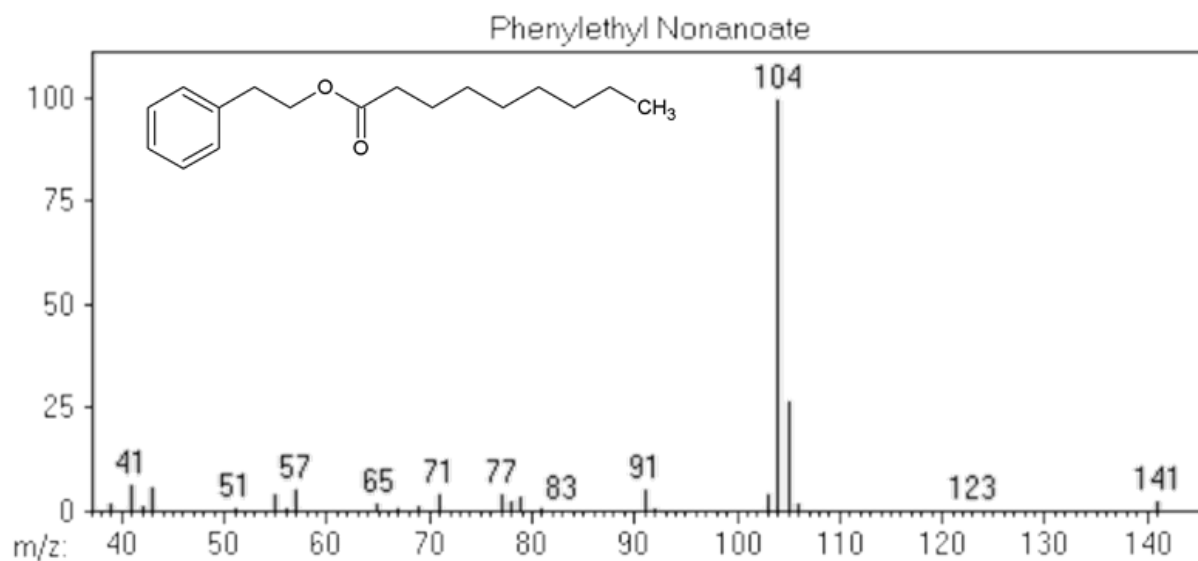
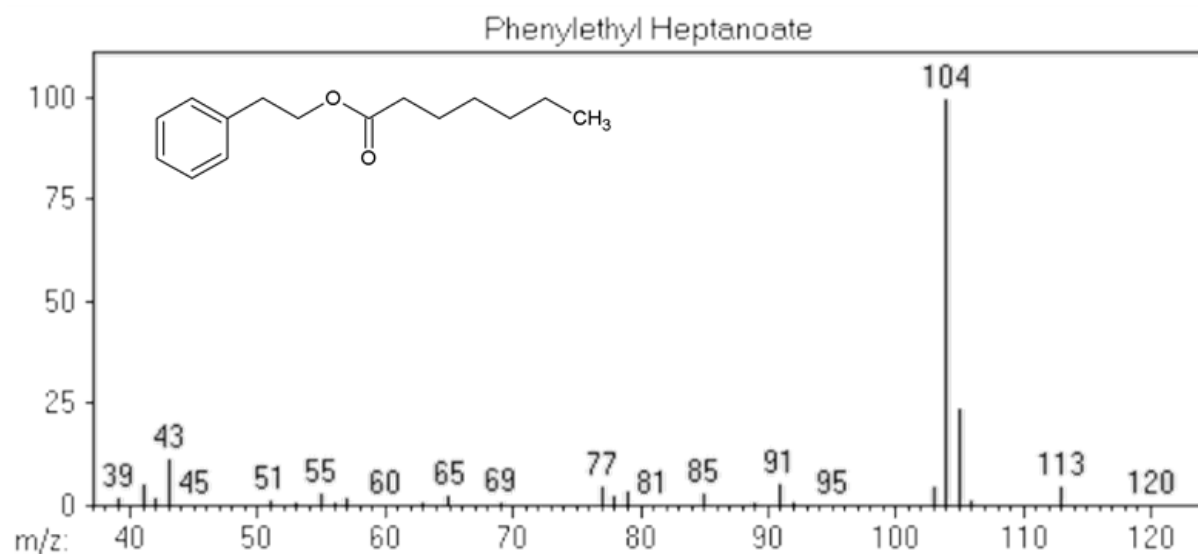
Annexes



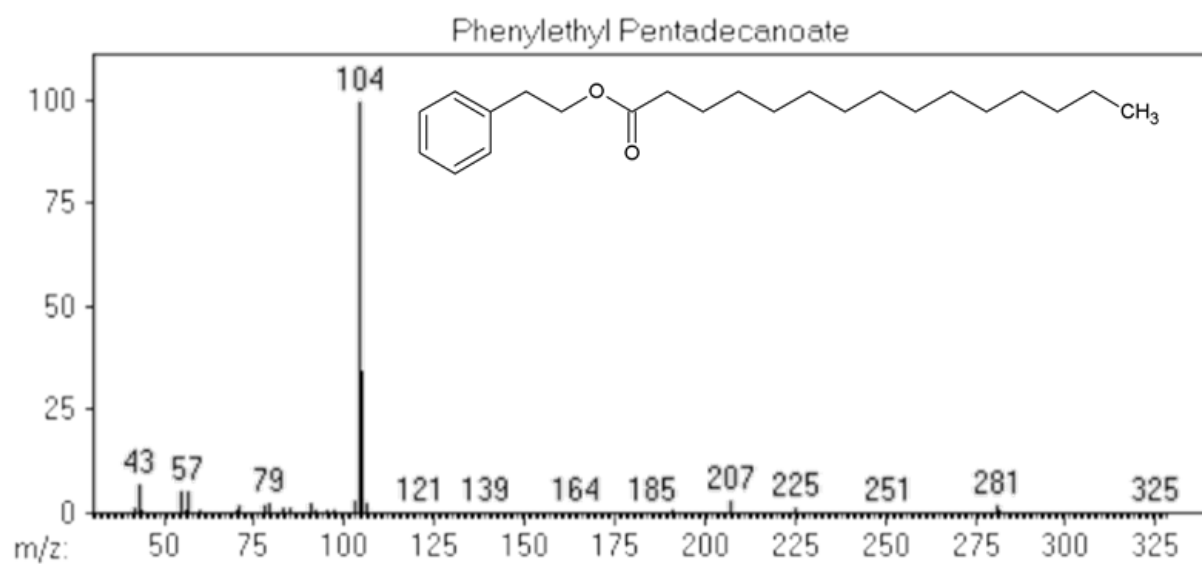
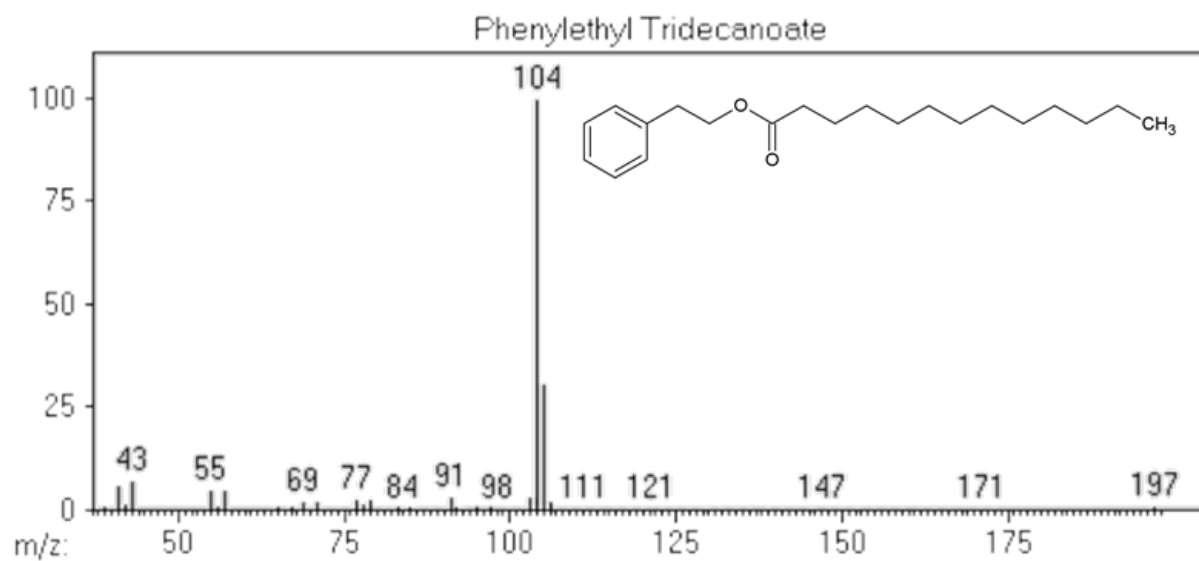
Annexes



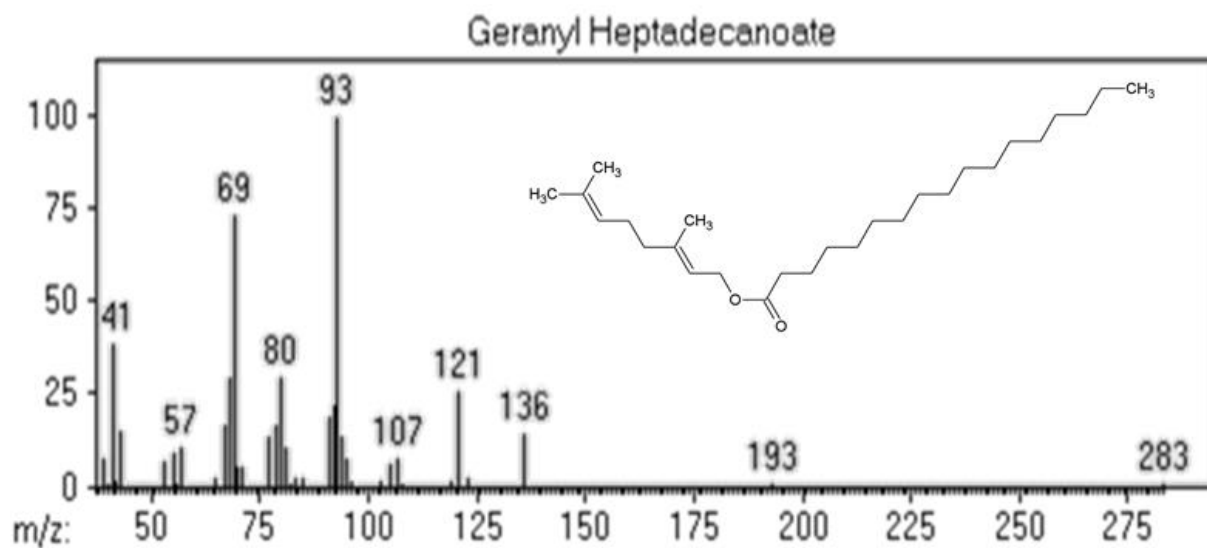
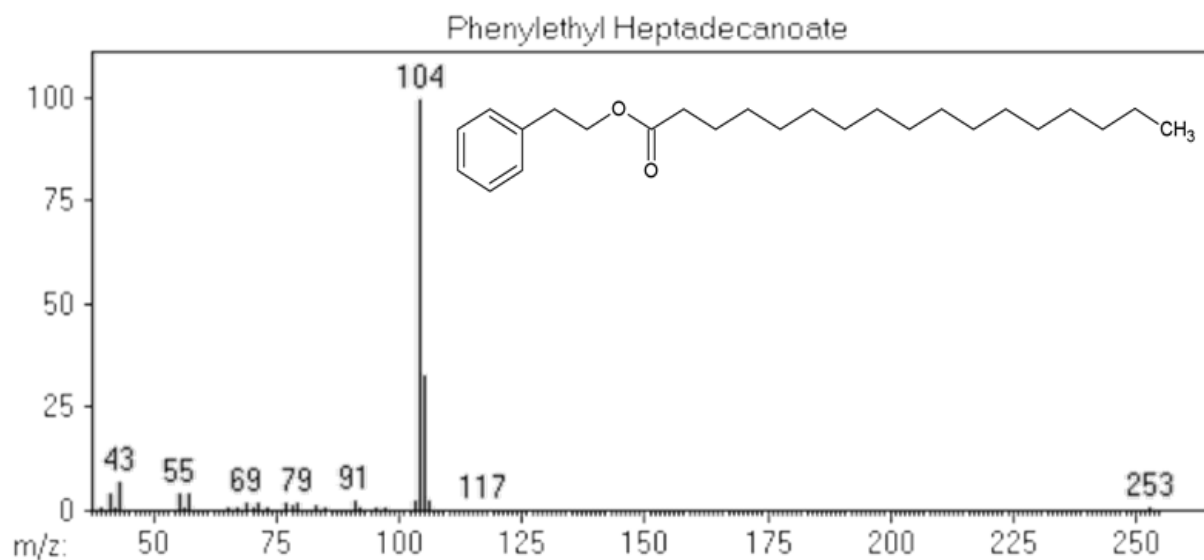
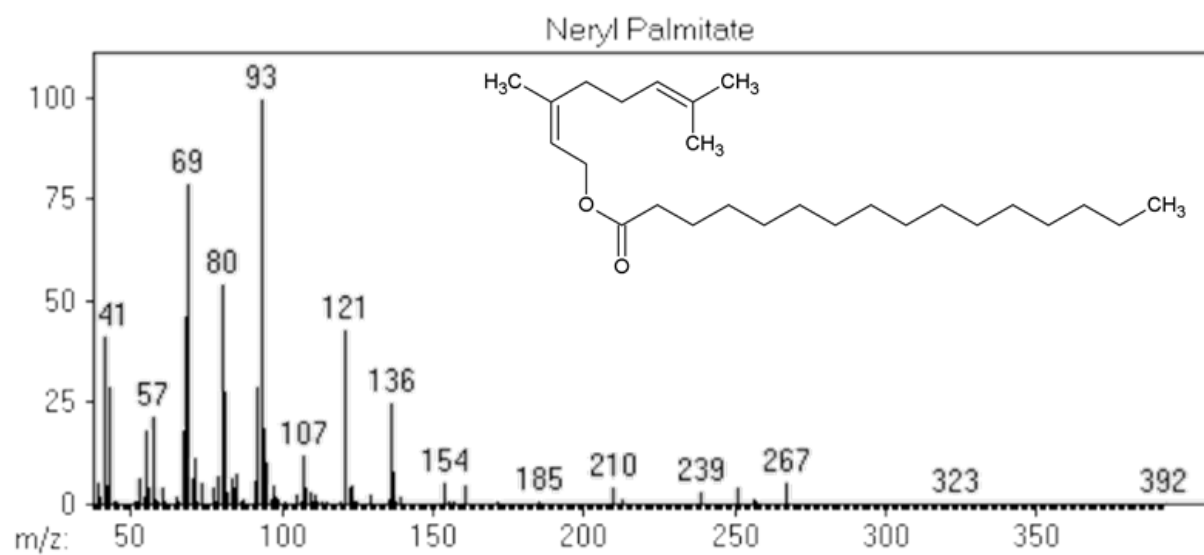
Low resolution mass spectrum of the 19 compounds from standards



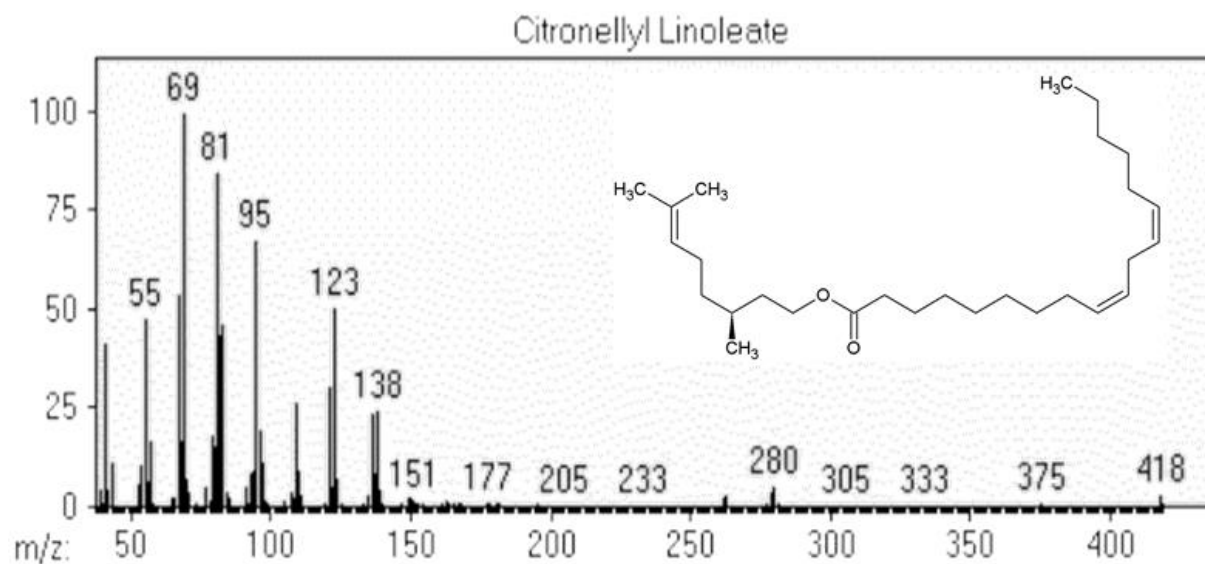
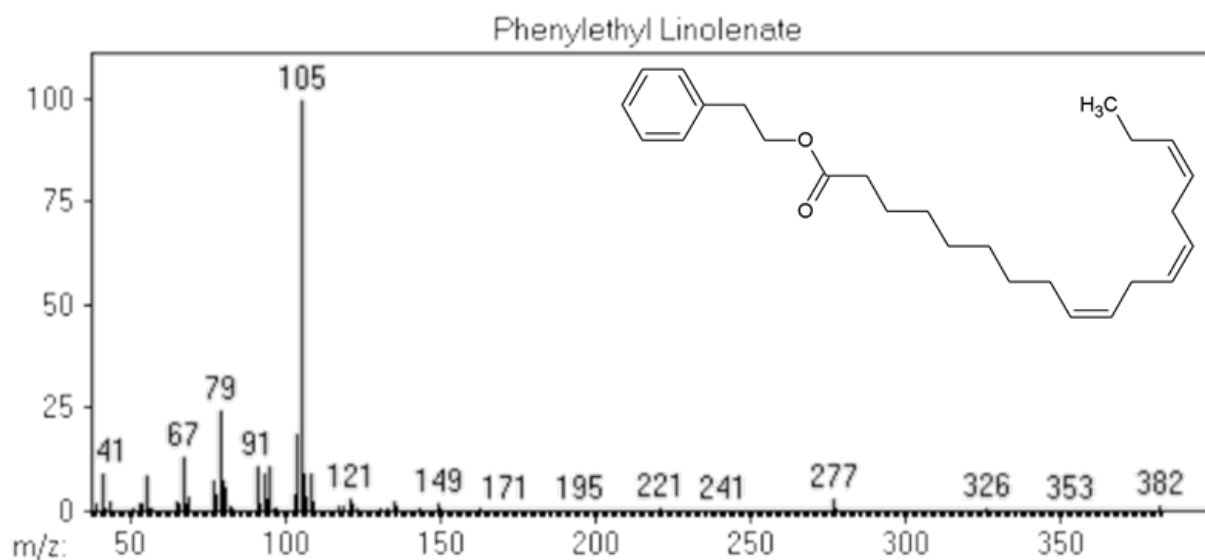
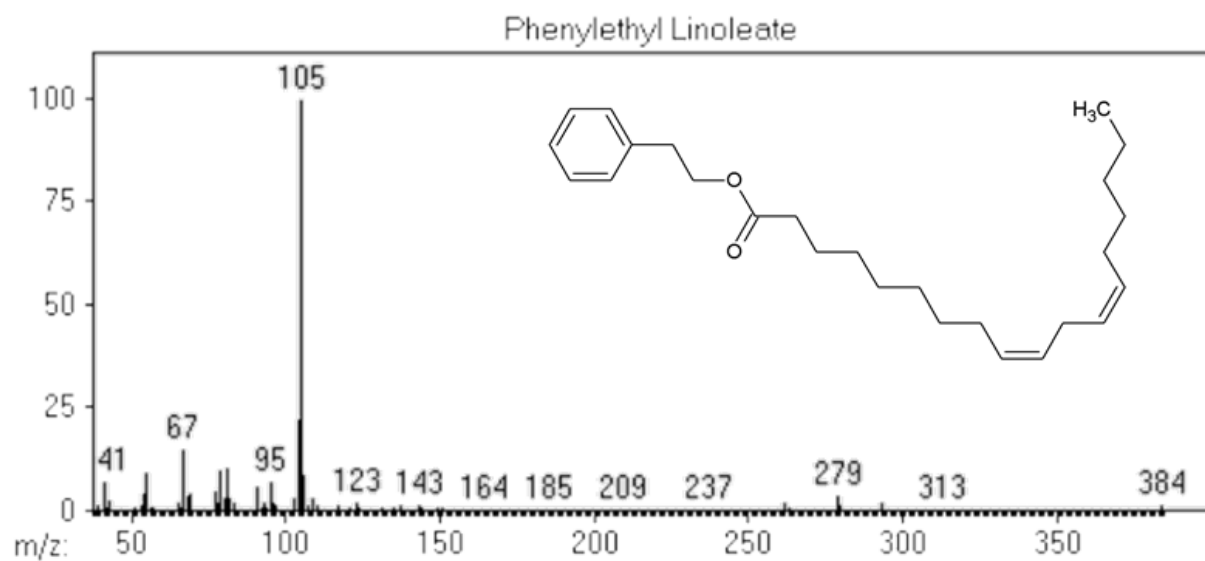
Annexes



Annexes

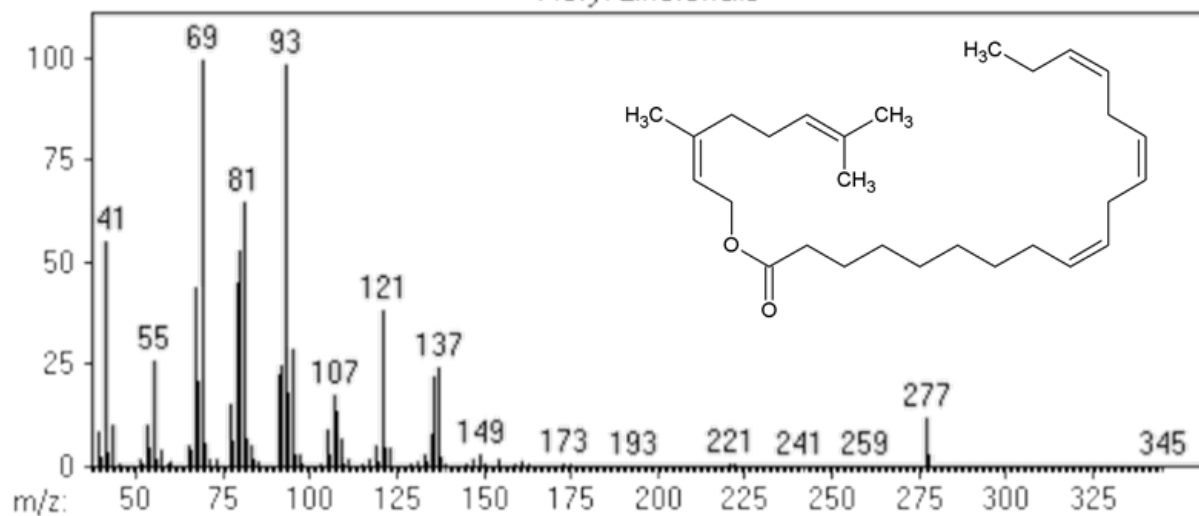


Annexes

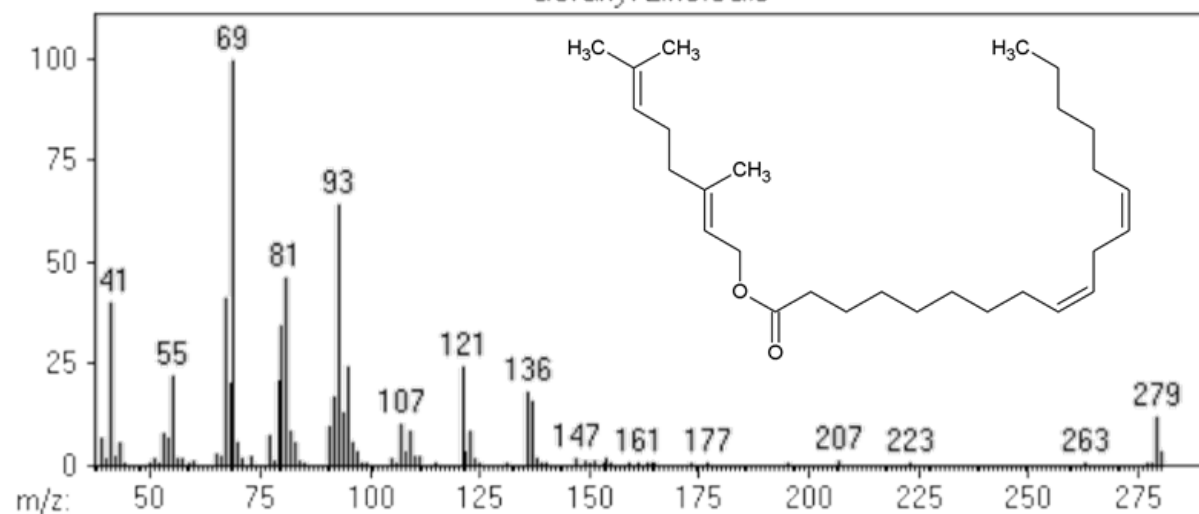


Annexes

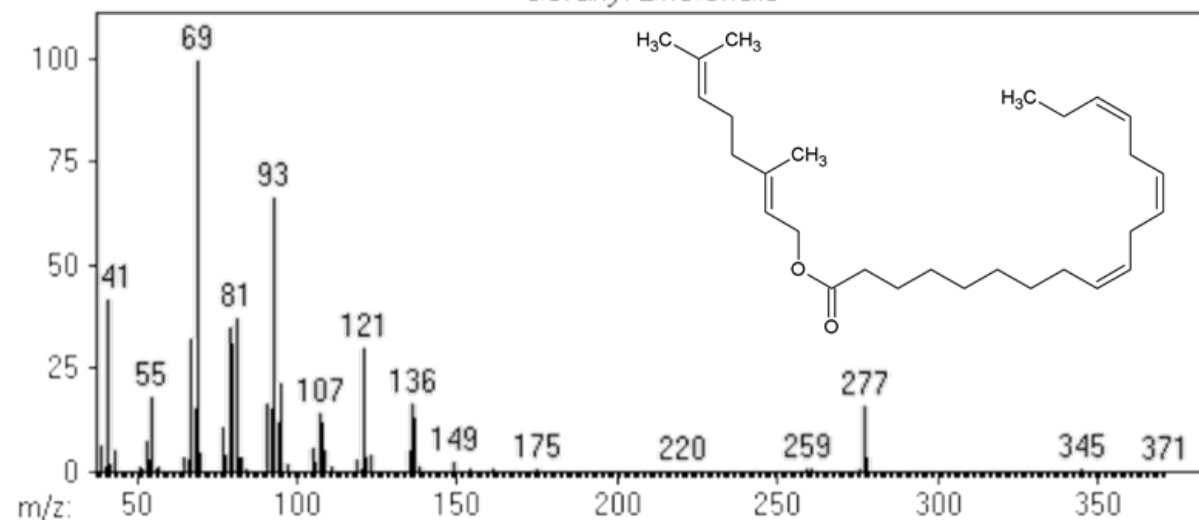
Neryl Linolenate



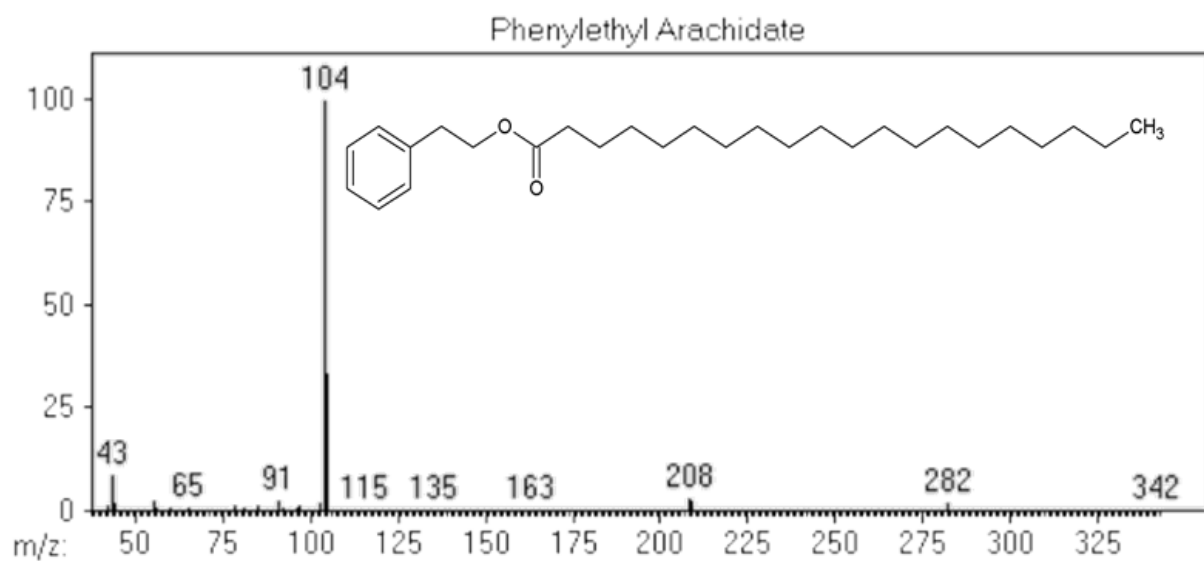
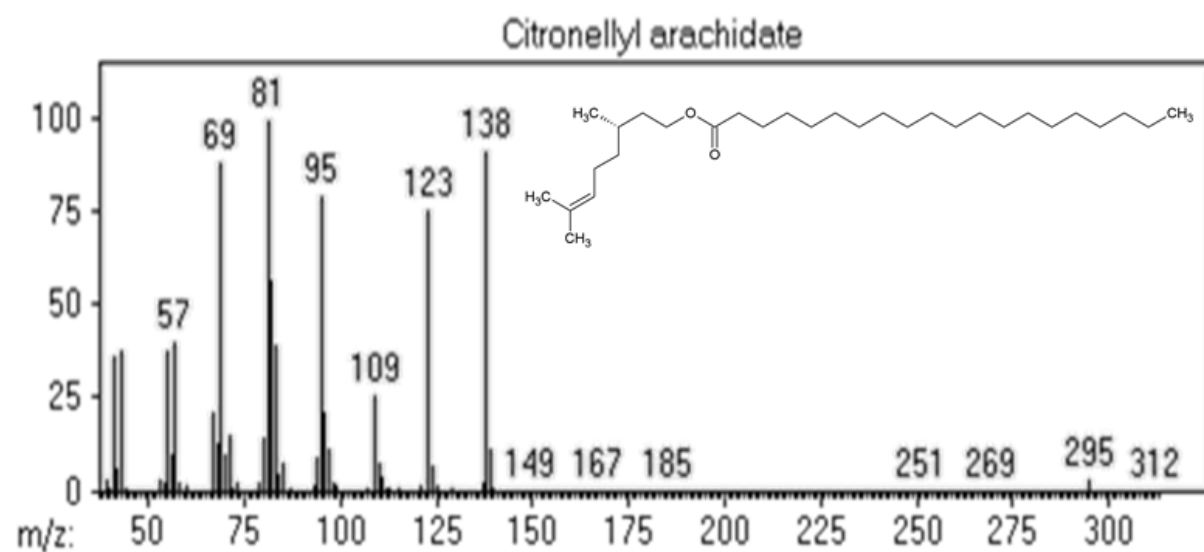
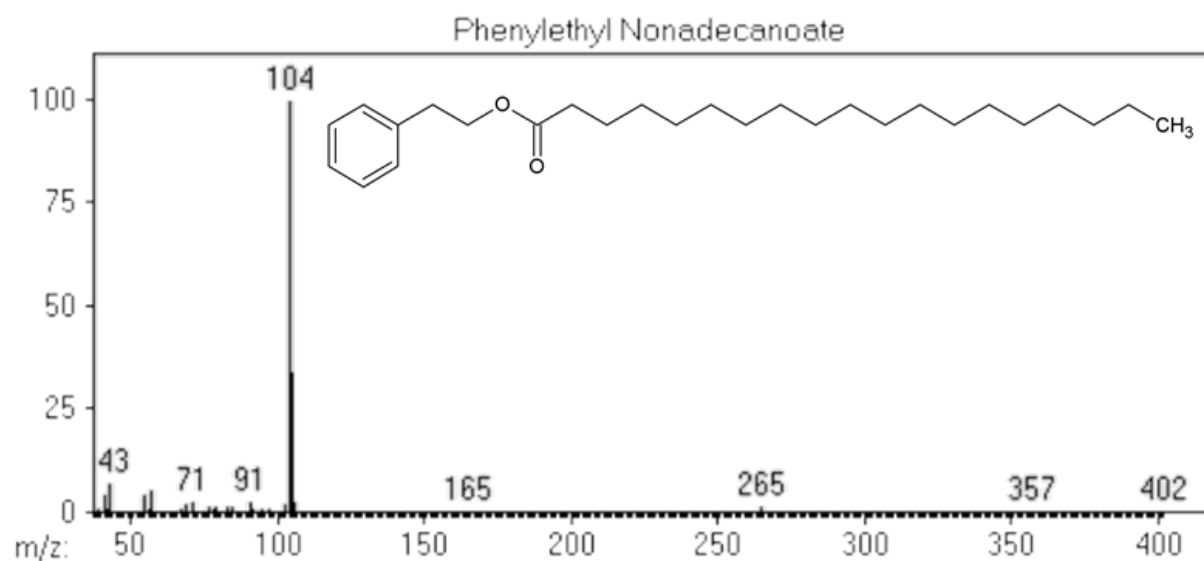
Geranyl Linoleate



Geranyl Linolenate

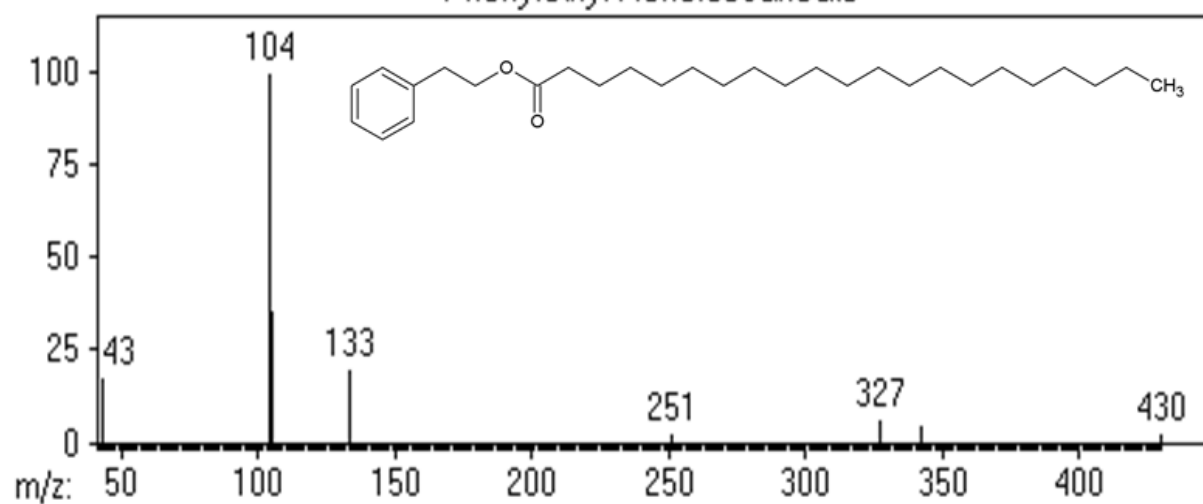


Annexes

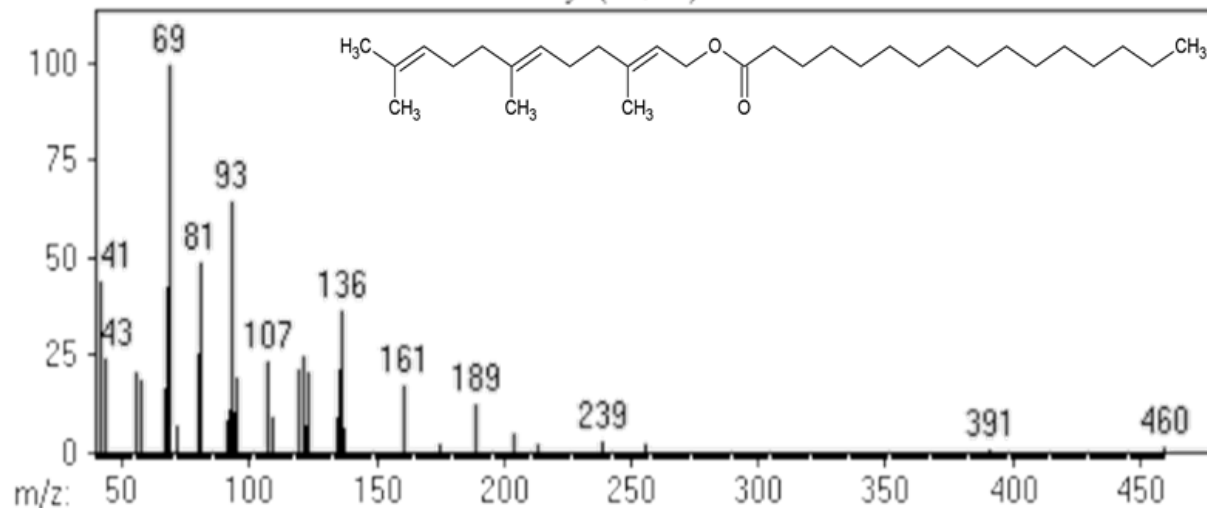


Annexes

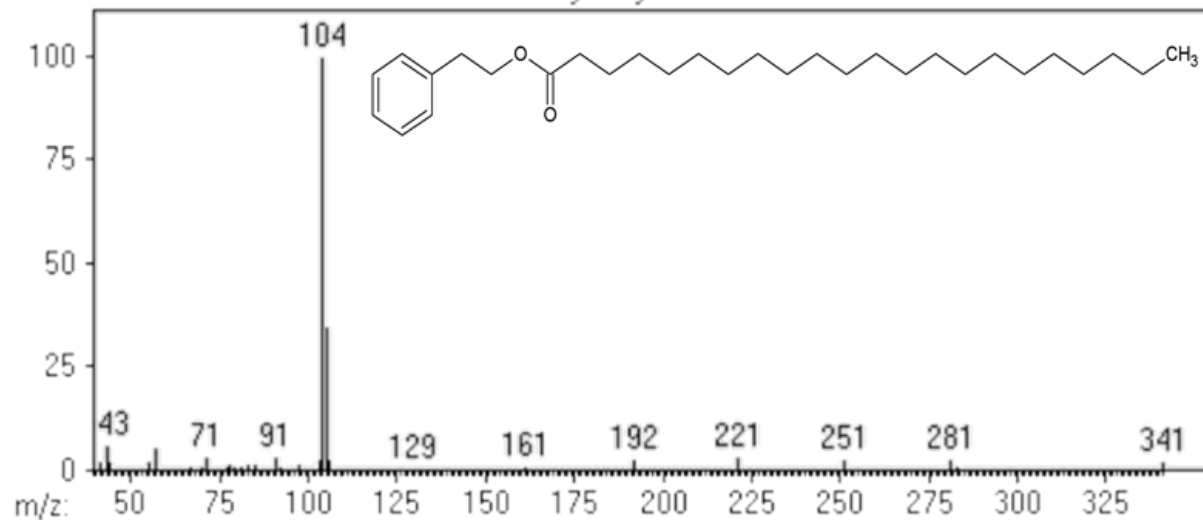
Phenylethyl Heneicosanoate



Farnesyl (2E,6E) Palmitate



Phenylethyl Behenate



Annexes

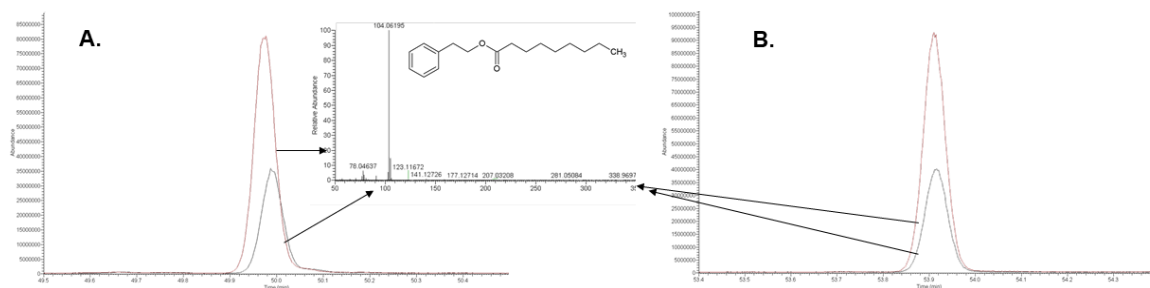
7 Données supplémentaires 2 de l'article de l'identification d'esters de la rose

Signal of the different compounds for the non-spiked absolute of *Rosa centifolia* (black) and the spiked one (red) for the A. apolar analysis, B. polar analysis, and the HRMS spectrum of the compound

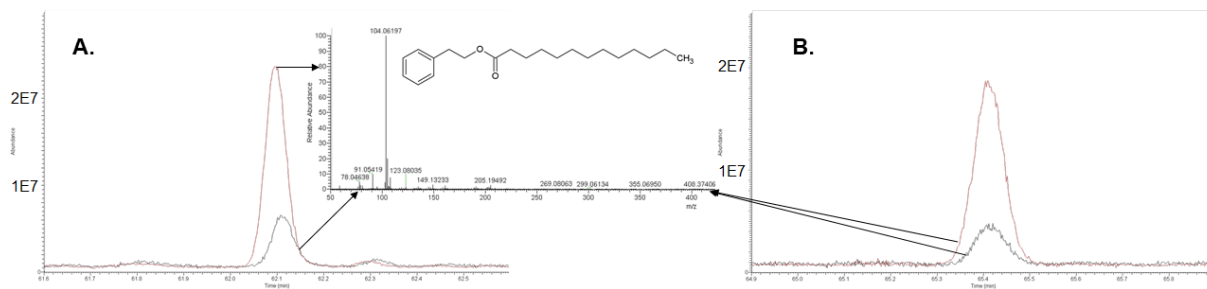
Phenylethyl Heptanoate:



Phenylethyl Nonanoate:

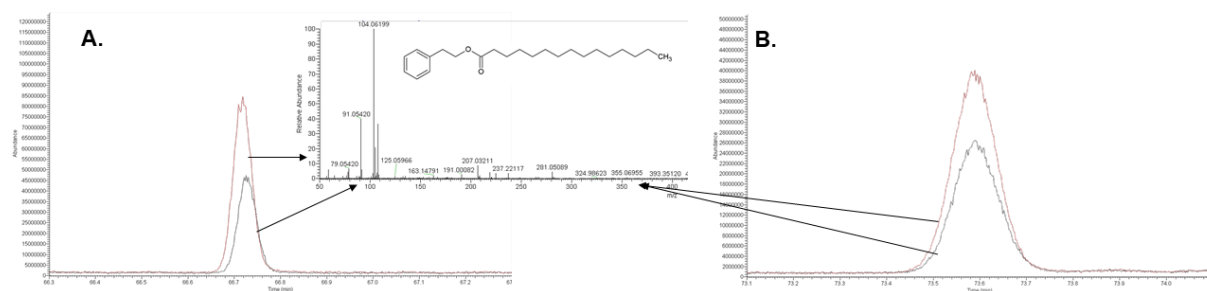


Phenylethyl Tridecanoate:

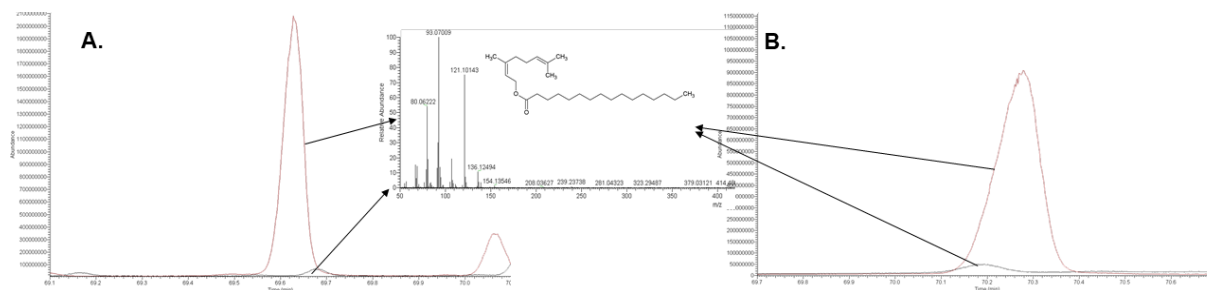


Annexes

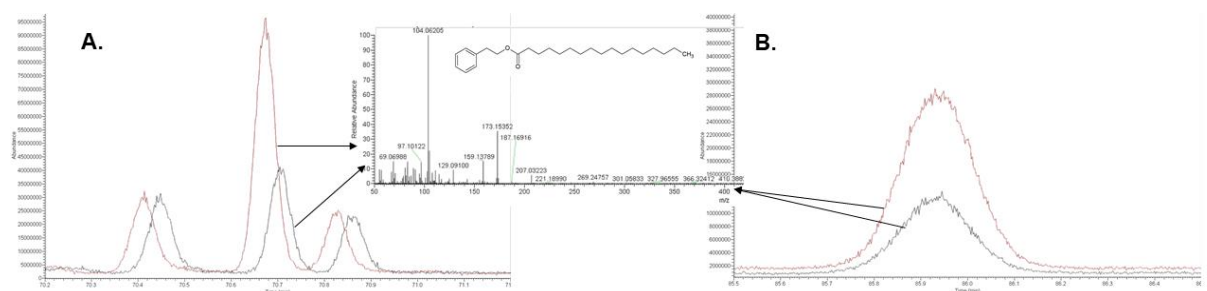
Phenylethyl Pentadecanoate:



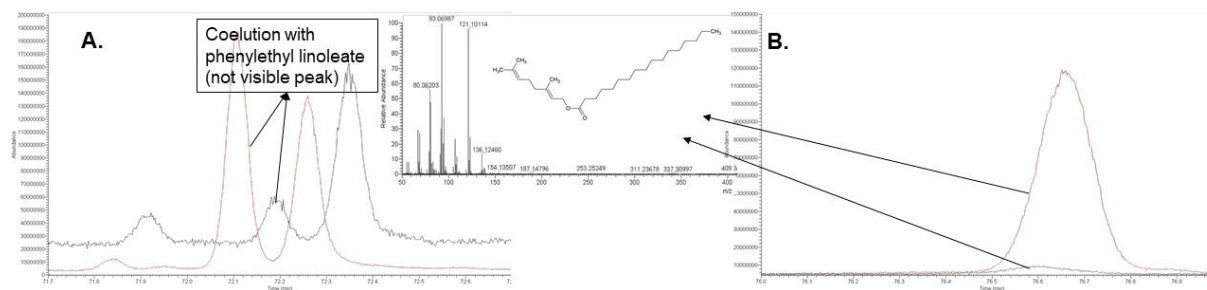
Neryl Palmitate:



Phenylethyl Heptadecanoate:

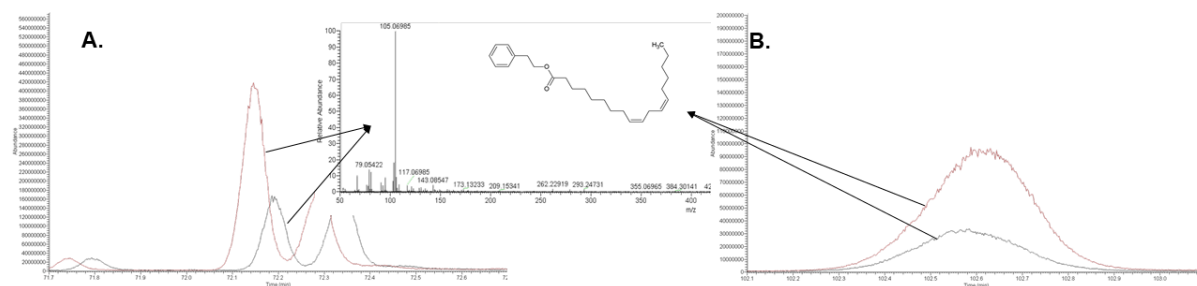


Geranyl Heptadecanoate:

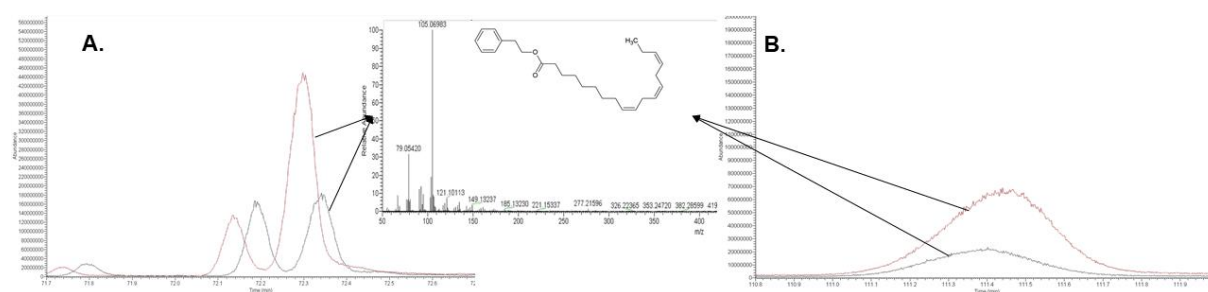


Annexes

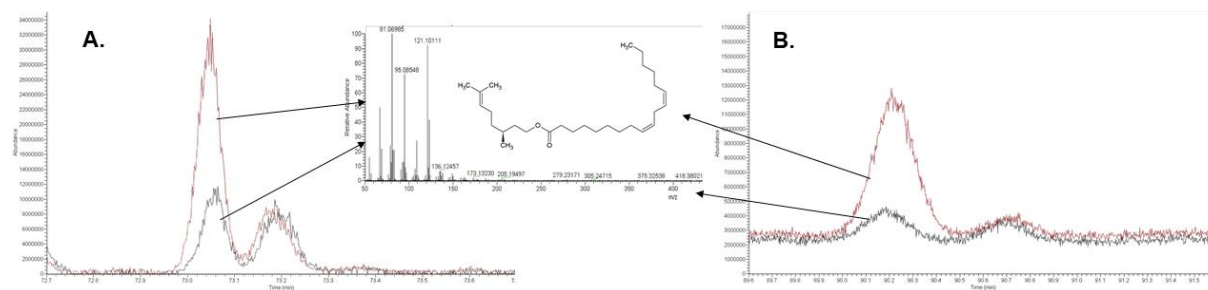
Phenylethyl Linoleate:



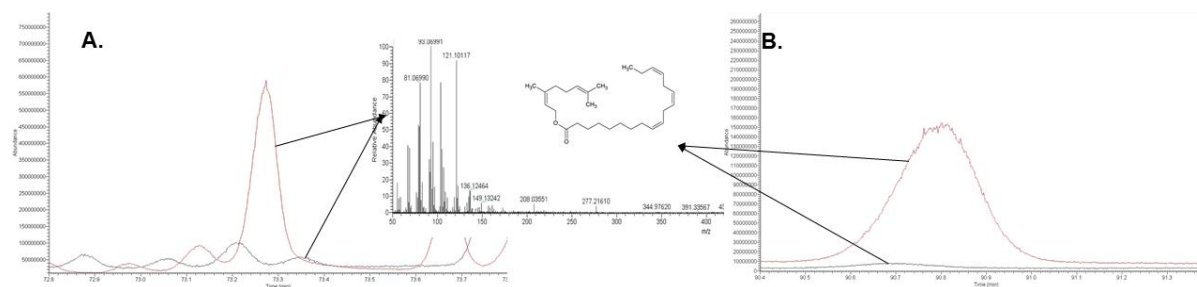
Phenylethyl Linolenate:



Citronellyl Linoleate:

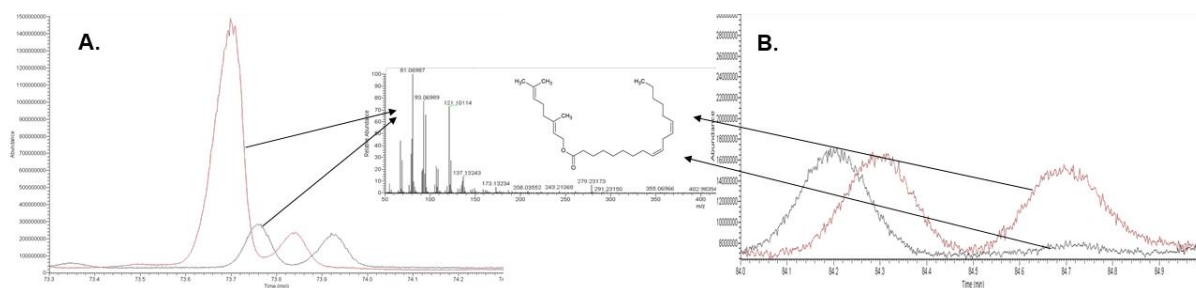


Neryl Linolenate:

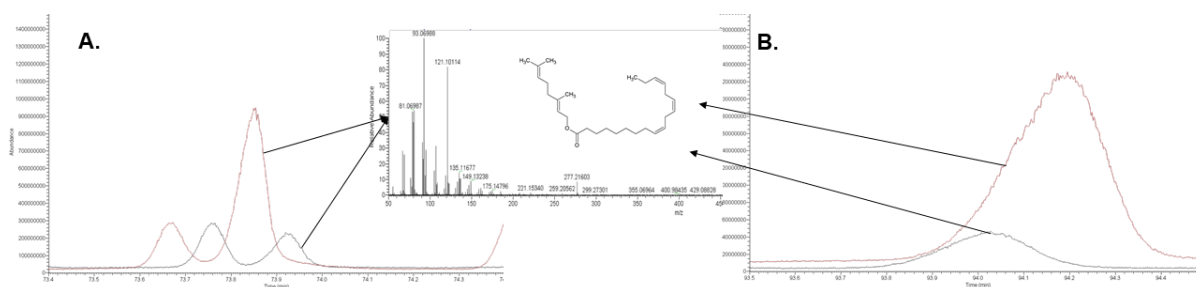


Annexes

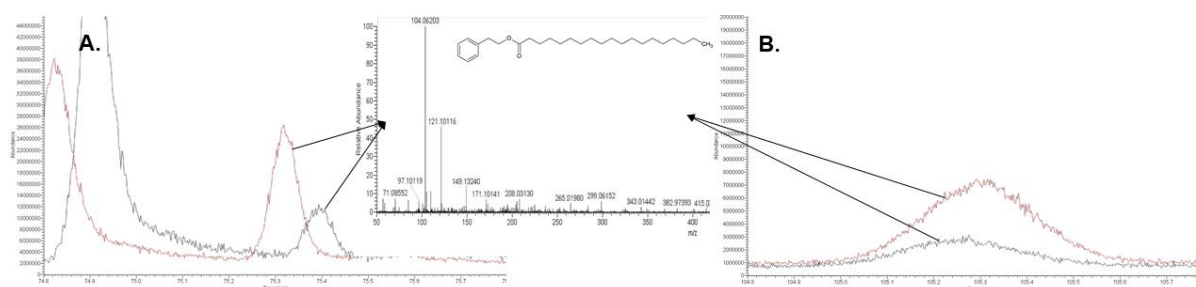
Geranyl Linoleate:



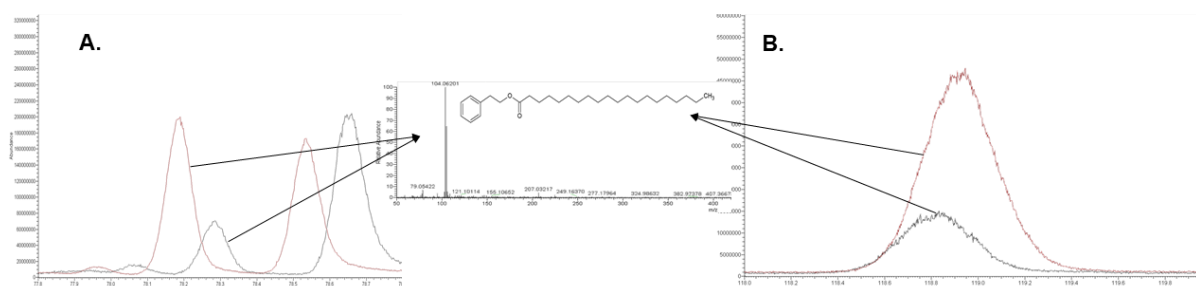
Geranyl Linolenate:



Phenylethyl Nonadecanoate:

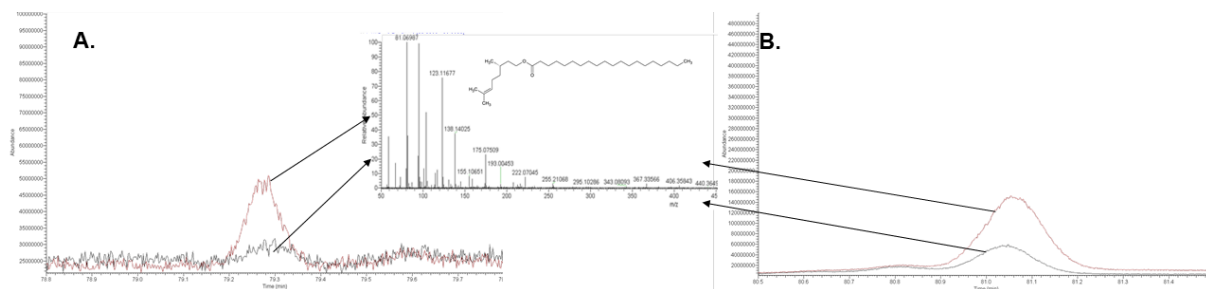


Phenylethyl Arachidate:

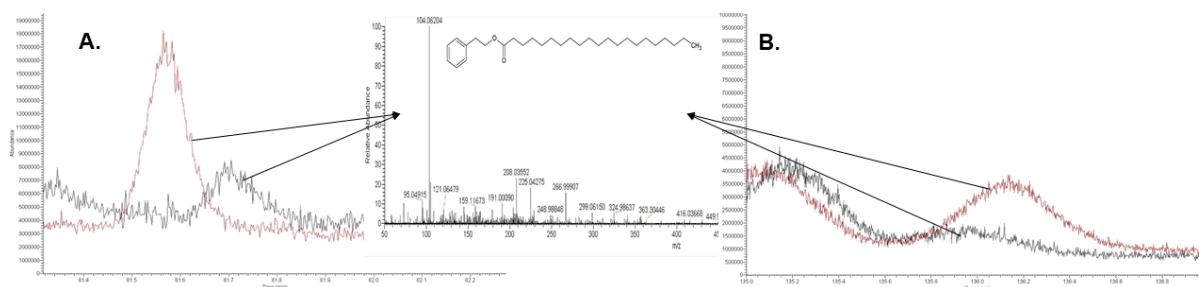


Annexes

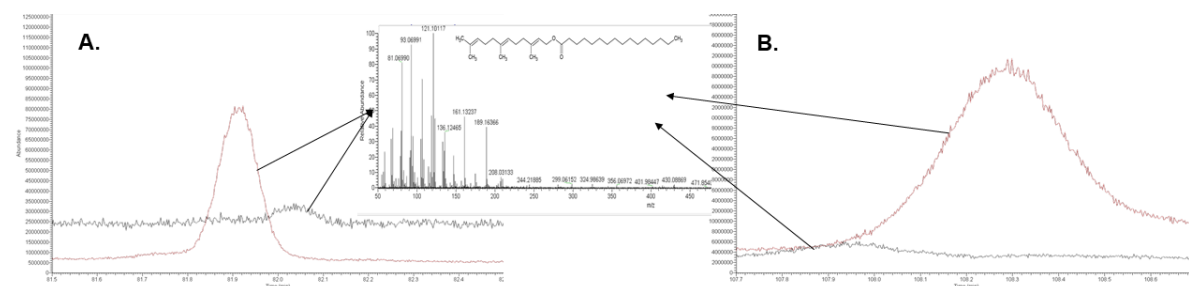
Citronellyl Arachidate:



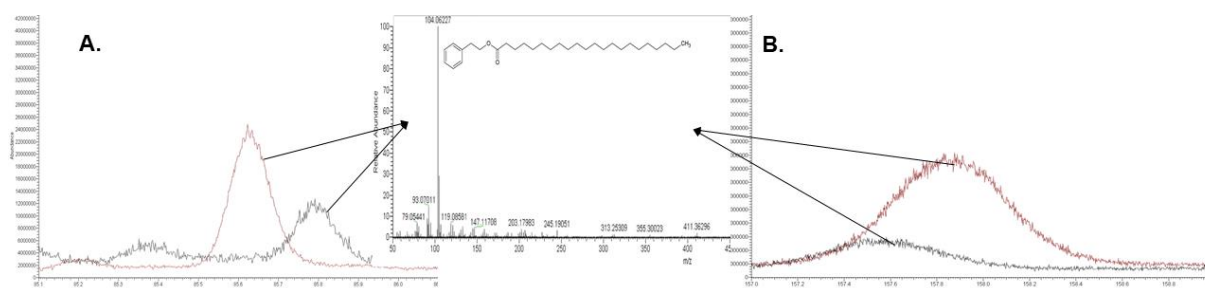
Phenylethyl Heneicosanoate:



Farnesyl (2E,6E) Palmitate:



Phenylethyl Behenate:



Annexes

8 Macro Excel d'hypothèse d'identification des triglycérides

Cette macro prend en entrée un ion en ionisation positive donné par l'opérateur qui correspond au triglycéride recherché. Cette macro va chercher dans un tableau d'acide gras avec leur masse molaire exacte (au moins 5 chiffres après la virgule), les combinaisons possibles qui peuvent correspondre au triglycéride recherché avec une précision de $0,05 \text{ g.mol}^{-1}$. Cette macro va fournir en sortie une liste de trois acides gras dont la masse peut correspondre au triglycéride recherché, avec la précision de cette combinaison en ppm, les ions que fournissent la perte de l'un des acides gras qui peuvent ainsi aider à confirmer le triglycéride en fonction de son spectre de masse.

Le code de la macro est le suivant :

```
Sub liste()
```

```
' propose les combinaisons possibles d'AG pour le triglycéride recherché
```

```
Dim g As Double
```

```
'masse glycerol - 3 H2O
```

```
g = 38.01564
```

```
Dim n, p As Integer
```

```
p = 1
```

```
Dim L As Integer
```

```
L = 4
```

```
Dim u, a, b, c, r As Double
```

```
Sheets("Liste").Select
```

```
n = Range("B2").Value
```

```
r = Range("B1").Value
```

```
r = r - 1.00782
```

```
For i = 1 To n
```

```
Sheets("MW").Select
```

Annexes

```
Range("F1").Select
ActiveCell.Offset(i, 0).Select
a = ActiveCell.Value
Range("G1").Select
ActiveCell.Offset(i, 0).Select
d = ActiveCell.Value

For j = 1 To n
    Sheets("MW").Select
    Range("F1").Select
    ActiveCell.Offset(j, 0).Select
    b = ActiveCell.Value
    Range("G1").Select
    ActiveCell.Offset(j, 0).Select
    e = ActiveCell.Value

    For k = 1 To n
        Sheets("MW").Select
        Range("F1").Select
        ActiveCell.Offset(k, 0).Select
        c = ActiveCell.Value
        Range("G1").Select
        ActiveCell.Offset(k, 0).Select
        f = ActiveCell.Value

        u = a + b + c + g

        If (u - r) < 0.05 And (u - r) > -0.05 Then
```

Annexes

```
compteur = 0

m = 1

If p > 1 Then
    'evite les doublons

    Do While compteur = 0 And m < p

        Sheets("Liste").Select

        Range("B4").Select

        ActiveCell.Offset(m, 0).Select

        a1 = ActiveCell.Value

        ActiveCell.Offset(0, 1).Select

        a2 = ActiveCell.Value

        ActiveCell.Offset(0, 1).Select

        a3 = ActiveCell.Value

        If d = a1 Then

            If e = a2 Then

                If f = a3 Then compteur = compteur + 1

                End If

            End If

            If e = a3 Then

                If f = a2 Then compteur = compteur + 1

                End If

            End If

        If d = a2 Then

            If e = a1 Then

                If f = a3 Then compteur = compteur + 1
```

Annexes

End If

End If

If e = a3 Then

If f = a1 Then compteur = compteur + 1

End If

If d = a3 Then

If e = a1 Then

If f = a2 Then compteur = compteur + 1

End If

End If

If e = a2 Then

If f = a1 Then compteur = compteur + 1

End If

m = m + 1

Loop

End If

If compteur = 0 Then

precision = (u - r) * 1000000 / r

ion1 = r - a + 1.00782

ion2 = r - b + 1.00782

ion3 = r - c + 1.00782

Sheets("Liste").Select

Annexes

```
Range("A1").Select
ActiveCell.Offset(L, 0).Select
ActiveCell.Value = p
ActiveCell.Offset(0, 1).Select
ActiveCell.Value = d
ActiveCell.Offset(0, 1).Select
ActiveCell.Value = e
ActiveCell.Offset(0, 1).Select
ActiveCell.Value = f
ActiveCell.Offset(0, 1).Select
ActiveCell.Value = precision
ActiveCell.Offset(0, 1).Select
ActiveCell.Value = ion1
ActiveCell.Offset(0, 1).Select
ActiveCell.Value = ion2
ActiveCell.Offset(0, 1).Select
ActiveCell.Value = ion3
ActiveCell.Offset(0, 1).Select
ActiveCell.Value = Abs(precision)

L = L + 1
p = p + 1
End If
End If
Next k
```

Annexes

Next j

Next i

Sheets("Liste").Select

'Dim taille As Integer

'taille = p + 5

Range("A4:I4").Select

ActiveSheet.AutoFilter.ApplyFilter

End Sub

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1 : Résumé des problématiques analytiques de parfumerie	12
Figure 2 : Outils à disposition pour obtenir le résultat d'une analyse par chromatographie, liste non-exhaustive	13
Figure 3 : Schéma du fonctionnement d'un spectromètre de masse	17
Figure 4 : Illustration de pics suffisamment séparés, vallée de 10% par rapport à leur hauteur, se coupant à 5% de leur hauteur avec M la masse et ΔM_5 la largeur à 5% de la hauteur et ΔM_{50} la largeur à 50% de la hauteur du pic ⁴¹	19
Figure 5 : Schéma de principe du TOF linéaire ⁴⁹	22
Figure 6 : Schémas des modes opératoires pouvant être utilisés pour un spectromètre de masse triple quadripôle ⁴⁹	24
Figure 7 : Exemple, illustrant la détection de multiples fragments par la haute résolution sous le fragment unique détecté par la basse résolution. Extrait du Webinar du Dr Bertrand Rochat, High Resolution Mass Spectrometry in Clinical Research: from Targeted Quantification to Metabolomics, https://www.slideshare.net/Chrom_Solutions/high-resolution-mass-spectrometry-in-clinical-research-from-targeted-quantification-to-metabolomics	25
Figure 8 : Principe de fonctionnement d'un réflectron à un niveau ⁴⁹	27
Figure 9 : Disposition schématique d'un spectromètre de masse LTQ Orbitrap Velos ⁵⁷	28
Figure 10 : Schéma d'un GC-Quadripôle/Orbitrap. Les collecteurs à trois composants, le Simple-Quadripôle MS (Simple-Quadrupole MS), l'adaptateur (adapter) et l'Exactive (Orbitrap MS) sont respectivement colorés en gris, rose et rouge. Les principaux composants optiques pour les ions et des quatre pompes turbos (flèches grises orientées vers l'extérieur) sont marqués. ⁵⁹	29
Figure 11 : Arbre de décision de la norme EN 16274 ⁹⁴	31
Figure 12 : Résumé de l'obtention de l'absolue à partir des fleurs	34

Liste des figures

Figure 13 : GC-MS/FID utilisé pour les analyses avec colonne apolaire	49
Figure 14 : GC-MS/FID utilisé pour l'analyse en colonne polaire.....	50
Figure 15 : GC-QTOF utilisé	52
Figure 16 : GC-Orbitrap utilisé.....	53
Figure 17 : GCxGC-TOF utilisé	56
Figure 18 : Chaîne LC-Orbitrap utilisée	57
Figure 19 : Chaîne LC-CAD utilisée	58
Figure 20: GCMS Quadrupole chromatogram (TIC) for the matrix A spiked with 10 mg/L of allergens. The numbers correspond to the allergens listed Table 1, ISTD A is the 1,4-Dibromobenzene and ISTD B is the 4,4'-Dibromobiphenyl.....	76
Figure 21: Chromatograms of the 6 matrices for HRMS, represented by GC-Orbitrap, against LRMS. Grey areas correspond to retention time.	79
Figure 22: HRMS Orbitrap spectra zoomed around the allergen ion (in the rectangle), A. 159.04395 (± 5 ppm) for 3-propylidene phthalide 1 and B. 129.06996 (± 5 ppm) for alpha-hexylcinnamaldehyde	79
Figure 23: Accuracy profiles for cinnamyl alcohol with A. GC-Orbitrap, B. GC-QTOF, C. GC-Quadrupole and Isoeugenol with D. GC-Orbitrap, E. GC-QTOF, F. GC-Quadrupole (matrix F)	82
Figure 24: Example of accuracy profiles for matrix F with a performance evaluation of A. 0, B. 30, C. 62, D. 77, E. 100 over 100	83
Figure 25: Scores for global performance evaluation in percent for each spectrometer for both matrices (based on the 35 difficult allergens)	84
Figure 26 : Chromatogramme (TIC) de la séparation en GCxGC de la matrice F pour l'analyse des allergènes	88
Figure 27 : Pourcentage des allergènes pouvant être distingués selon la technique utilisée	89

Liste des figures

Figure 28: Chromatogramme GC-FID d'une absolue de <i>Rosa centifolia</i> . Les numéros sur les pics correspondent à (1) l'alcool phényléthylque, (2) citronellol, (3) géraniol, (4) eugénol, (5) (<i>E,E</i>)-farnésol, (6) (9 <i>Z</i>)-nonadécène, (7) nonadécane, (8) lupénone, (9) lupéol.....	98
Figure 29 : Répartitions des composés : identifiés et non-identifiés dans les absolues de A. <i>Rosa centifolia</i> et B. <i>Rosa damascena</i>	99
Figure 30 : Spectre de masse basse résolution du composé A recensé dans la bibliothèque interne	101
Figure 31 : Spectre de masse haute résolution du composé A	101
Figure 32: Chromatogram of a <i>Rosa centifolia</i> absolute obtained on a GC-Quadrupole with an apolar column. Lettered peaks on the chromatogram correspond to: A. Benzyl alcohol, B. Phenylethyl alcohol, C. Citronellol, D. Geraniol, E. Eugenol, F. (<i>E,E</i>)-farnesol, G. (9 <i>Z</i>)-Nonadecene, H. Nonadecane. The inset corresponds to the separation between 60 min and 80, where a majority of the new esters are detected. The numbered peaks correspond to the new esters detected described in Table 5.....	110
Figure 33: Spectrum and characteristic fragments for A. phenethyl butyrate (<i>m/z</i> : 104 et 105), B. citronellyl acetate (<i>m/z</i> : 95, 123, 138), C. geranyl acetate (<i>m/z</i> : 69, 93, 136) and D. (<i>E,E</i>) farnesyl acetate (<i>m/z</i> : 69, 93).....	111
Figure 34: Overlaid extracted chromatograms on apolar column at 104.06193 (black one) and 105.06978 (red one) (± 5 ppm) of the <i>Rosa centifolia</i> absolute. 1. Phenylethyl formate (RI: 1145), 2. Phenylethyl acetate (RI: 1225), 3. Hypothetic Phenylethyl linoleate (RI : 2817), 4. Hypothetic Phenylethyl linolenate (RI : 2822), 5. Phenylethyl stearate (RI: 2842). * correspond to a part of other studied esters.....	113
Figure 35: High resolution mass spectrum on apolar column zoomed between 150 amu and 420 amu acquired in positive chemical ionization to search the acid part. The characteristic fragment of the hypothetic acid part is tag with *. A. (RI: 2873) corresponds to the hypothetic geranyl linoleate and B. (RI: 2879) to hypothetic geranyl linolenate.	115

Liste des figures

Figure 36 : Extracted chromatograms ($m/z = 104$) of the synthesized standard (in blue) and <i>R. damascena</i> absolute (in black) on polar column. This illustrates the shift in retention time between standard and sample on polar column.	117
Figure 37: EI extracted chromatograms ($m/z = 104.06193$) of geranyl linoleate (A, B) and phenethyl arachidate (C, D) for the non-spiked absolute of <i>Rosa centifolia</i> (black) and the spiked one (red) for the A. and C. analysis with apolar column (ΔRI with standard: respectively 0 and 2), B. and D. analysis with polar column (ΔRI with standard: respectively 13 and 24), and the HRMS spectrum of each compound.	118
Figure 38 : Spectre de masses basse résolution des 5 composés inconnus, recensés au laboratoire, analysés par colonne apolaire	122
Figure 39 : Chromatogramme de l'absolue de <i>Rosa centifolia</i> pour la première programmation en haute température. A. le chromatogramme total, B. zoom sur la partie 40 à 50 minutes	124
Figure 40 : Zoom des chromatogrammes de l'absolue de <i>Rosa centifolia</i> sur la zone d'intérêt pour A. la programmation B, B. la programmation C et C. la programmation D.	125
Figure 41 : Chromatogrammes des absolues de <i>Rosa centifolia</i> et <i>Rosa damascena</i> avec la programmation haute température choisie (la D).....	126
Figure 42: Spectres de masse haute résolution des 5 nouveaux composés inconnus volatils détectés par analyse HTGC-HRMS pour un indice de rétention apolaire de A. 3505, B. 3560, C.3619, D. 3648 et E. 3929	128
Figure 43 : Nombre de pics identifiés dès le départ, nouvellement identifiés, dont juste la famille chimique est identifiée, et qu'il reste à identifier pour l'absolue de A. <i>Rosa centifolia</i> et B. <i>Rosa damascena</i>	130
Figure 44 : Structure des composés volatils majoritaires dans les absolues d'acacias ¹⁷⁹	136

Liste des figures

Figure 45 : A. Absolue de mimosa (<i>Acacia dealbata</i>) et B. absolue de cassie (<i>Acacia farnesia</i>) pour la séparation LC-Orbitrap sur la colonne Hypersil GOLD C18 Les zones rouges correspondent à la zone où le lupéol est attendu dans cette séparation.	137
Figure 46 : Séparation de l'absolue de mimosa (<i>Acacia dealbata</i>) pour la recherche des triglycérides. A. le TIC en APCI négatif, B. le TIC en APCI positif. La zone rouge correspond aux composés volatils d'intérêts, lupéol, lupénone etc, et la zone bleue correspond à des triglycérides.....	138
Figure 47 : Chromatogramme de l'absolue de mimosa (<i>Acacia dealbata</i>) pour les différentes compositions de l'éluant A pour un gradient de séparation identique	141
Figure 48 : Chromatogrammes de l'absolue de mimosa (<i>Acacia dealbata</i>) pour un gradient lent de 20 minutes (A. et C.) ou de 40 minutes (B. et D.), pour une ionisation en mode positif (A. et B.) et en mode négatif (C. et D.)	142
Figure 49 : Chromatogramme de l'absolue de mimosa (<i>Acacia dealbata</i>) sur les colonnes C18, C4 et PFP	143
Figure 50 : Chromatogrammes de l'absolue de mimosa (<i>Acacia dealbata</i>) sur une colonne C18 de 15 cm (A. et C.) ou de 25 cm (B. et D.) avec une ionisation positive (A. et B.) et une ionisation négative (C. et D.)	144
Figure 51 : Absolue de rose (<i>Rosa centifolia</i>) sur la colonne de 25 cm pour une température de colonne de A. 30 °C et B. 60 °C.	146
Figure 52 : Chromatogrammes de l'absolue de <i>Rosa centifolia</i> (A. et B.) et <i>Rosa damascena</i> (C. et D.) pour une ionisation en mode positif (A. et C.) et mode négatif (B. et D.).....	147
Figure 53 : Chromatogrammes LC-CAD des absolues de A. <i>Rosa centifolia</i> et B. <i>Rosa damascena</i>	149
Figure 54 : Chromatogrammes LC-MS et LC-CAD de l'absolue de <i>Rosa damascena</i>	150
Figure 55 : Chromatogrammes du mélange d'acides gras saturés pour l'analyse A. LC-CAD et B. LC-MS	151

Liste des figures

Figure 56 : Spectre de masse haute résolution des composés ayant un temps de rétention de A. 8,72 minutes en APCI (+), B. 10,98 minutes en APCI (+), C. 42,45 minutes en APCI (+) et D. 50,28 minutes en APCI (+ et -) 154

Liste des tableaux

Tableau 1 : Molécules recensées dans l'absolue de rose, numéro CAS et travaux qui les recensent.....	36
Tableau 2 : Explication des différentes notes pour le critères de validation.....	44
Tableau 3 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur l'évaluation de deux analyseurs en masse haute-résolution et d'un analyseur en masse basse résolution pour l'analyse des allergènes de fragrance (1 data correspond à un chromatogramme de 48 minutes)	87
Tableau 4 : Hauteur des signaux de composés de l'absolue de mimosa (<i>Acacia dealbata</i>) en utilisant la source APCI ou HESI	140
Tableau 5 : Pression maximale de la séparation en fonction de la température de la colonne	145
Tableau 6 : Informations sur les composés majoritaires de la fraction non-volatile des absolues de rose. * signifie que l'indice est estimé.....	153
Tableau 7 : Fenêtre de SIM de l'analyse avec un Quadripôle	259

RÉSUMÉ

Que ce soit dans la sphère professionnelle ou privée, l'exigence vis-à-vis des produits que nous consommons ne cesse de croître. Aujourd'hui la demande croissante de transparence du consommateur place les acteurs du secteur, grand ou petit, face à un défi complexe tant sur le plan de la connaissance que celui de la mise à disposition d'une information claire et intelligible. Le secteur du luxe en général, en particulier celui de la parfumerie n'échappe pas à cette tendance voire se doit même d'être un acteur de référence sur ce thème. Dans ce contexte il est nécessaire d'aller toujours plus loin dans la connaissance des molécules présentes dans les produits mis sur le marché. Si de toute évidence, le créateur connaît par essence les matières qu'il assemble pour créer ses accords, la difficulté survient à l'étape de la matière. La complexité moléculaire des matières premières de parfumerie est considérable et l'identification rigoureuse de la totalité des molécules détectées, un défi considérable. Sur le plan réglementaire et toxicologique, la porosité des exigences avec celles du domaine pharmaceutique est une tendance de fond qui se traduit par la demande de quantifier des analytes à des concentrations toujours plus faibles dans des mélanges toujours plus complexes. Ce défi peut s'apparenter à celui des laboratoires de contrôle anti-dopage qui recherchent des analytes présents à des concentrations infimes dans des matrices extrêmement chargées. Technologiquement, ces structures ont désormais quotidiennement recours à des couplages de la chromatographie à la spectrométrie de masse haute résolution qui leur permettent d'une part de quantifier des substances cibles à des concentrations infinitésimales, et d'autre part d'avoir la capacité de retraiter les données acquises a posteriori. Cette dernière démarche offre la possibilité aux scientifiques de traiter ou analyser une information ancienne à l'aune des exigences et règlements actuels ou en préparation. Si toutefois l'exemple de ce secteur est inspirant pour relever les défis analytiques du secteur de la parfumerie, il est sain de régulièrement évaluer l'adéquation entre la problématique et le moyen choisi pour la traiter. Ces équipements haute résolution constituent des investissements et des coûts considérables à court, moyen et long termes. Il convient donc de les utiliser à bon escient et sur un périmètre où nulle autre technique plus simple ou moins onéreuse ne peut leur être substituée. C'est précisément ce périmètre que ce travail aura à cœur de définir sur deux défis phares auxquels la parfumerie est confrontée : l'analyse des molécules allergisantes dans les parfums et enfin l'amélioration des connaissances de la composition moléculaire des matières premières et des compositions parfumantes. Une solution alternative au couplage de la chromatographie à la HRMS consiste à mettre en œuvre des techniques chromatographiques intégralement bidimensionnelles, notamment en chromatographie en phase gazeuse. Dans ce cas le gain en sélectivité nécessaire pour élucider la complexité des mélanges considérés est apporté par la séparation chromatographique. Quatre systèmes correspondant à des stratégies technologiques différentes seront évalués dans le cadre de ce travail : la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée avec un analyseur en tandem de type quadripôle-temps de vol, la GC couplée à un analyseur de masse de type Orbitrap, la chromatographie en phase liquide (LC) couplée à un analyseur de masse de type Orbitrap (pour les molécules peu volatiles ou instables thermiquement) et la chromatographie en phase gazeuse intégralement bidimensionnelles (GCxGC) couplée à un spectromètre de masse à temps de vol moyenne résolution. Si les critères d'évaluation et de comparaison auront pour première intention de caractériser l'apport innovant et différenciant de la technologie, l'aspect traitement du signal et des données sera aussi particulièrement étudié.

MOTS CLÉS

Haute résolution, multidimensionnelle, parfumerie, chromatographie

ABSTRACT

In the professional or private sphere, the exigence for the product that we consume is increasing. The ask of transparency from the consumer create for the actor of the sector, big or small, a complex challenge for the knowledge and the provision of clear and intelligible information. The luxury business, in particular fragrance business, don't escape to that challenge and must be a major actor for it. In that context, it is necessary to go deeper in the knowledge of present molecules in the product. That proposition seems to be naive and simple, but the difficulties are the molecular complexity of the raw materials and the identification of all the molecule detected is a great challenge. For the reglementary and toxicology, the exigences are the same as pharmaceutical: to quantify analytes with lower concentration in more complex matrices. That challenge can be compared to the anti-doping laboratory one, which search analytes in tiny concentration in very complex matrices. Technologically this labor daily use chromatography couped to high resolution mass spectroscopy, in a first time to quantify the target at tiny concentration and in a second time to retreat this data many years after the acquisition. However, these high-resolution equipments are expensive and they must be used for good use and where simpler or cheaper technique cannot replace them. That's precisely that perimeter this work must define on two flagship challenge for the fragrance business: analysis of molecules suspected fragrance allergens and improvement of the knowledge for the molecular complexity in raw materials and perfume. An alternative solution for high resolution mass spectroscopy is multidimensional chromatographic technique, particularly comprehensive gas chromatography. In this case the increase of selectivity is due to the chromatographic separation and no more to the high resolution. Four different top systems, matching to different technological strategies, will be evaluated in this work: The gas chromatography (GC) coupled to an analyzer in tandem quadrupole-time of flights, the GC coupled to a mass analyzer type Orbitrap, the liquid chromatography (LC) coupled to a mass analyzer type Orbitrap (for the non volatil or thermally instable) and comprehensive gas chromatography (GCxGC) coupled to a mass analyzer type time of flights mean resolution. If the criteria of evaluation and comparison will in a first time characterize the contribution in term of innovative and differentiating for the technique, the treatment of the signals and data will be also study. Moreover, a particular attention will be considered for the direct and indirect environmental impact of the instruments and the easy handling.

KEYWORDS

High Resolution, multidimensional, fragrance, chromatography