Affinage et qualité du Gruyère de Comté

V. Influence de l'affinage sur la teneur en composés volatils

Elisabeth GUICHARD *, J.L. BERDAGUE **, R. GRAPPIN **
avec la collaboration technique de Nicole FOURNIER *

* INRA, Laboratoire de Recherches sur les Arômes, 17, rue Sully, 21034 Dijon Cedex, France

** INRA, Station expérimentale laitière, Place du Champ-de-Foire, 39800 Poligny, France

Résumé

Vingt-quatre fromages de type Gruyère de Comté ont été analysés. Ces fromages proviennent d'une même fromagerie et correspondent à 6 groupes de 4 fromages issus d'une même fabrication, à savoir, 3 fabrications d'hiver et 3 fabrications d'été. Les 4 fromages sont affinés dans 4 caves différentes. 103 composés ont été identifiés avec certitude, appartenant aux classes de composés suivantes : des hydrocarbures aliphatiques et terpéniques, des méthylcétones saturées et insaturées, des aldéhydes saturés, des alcools primaires et secondaires saturés, des esters et des lactones. Une analyse de variance univariable montre que l'effet saison est prépondérant, ce qui est confirmé par une analyse en composantes principales, qui a permis de séparer les échantillons en deux groupes, les fromages d'été, d'une part, et les fromages d'hiver de l'autre. Les hydrocarbures sesquiterpéniques sont caractéristiques des fabrications d'été et les esters sont plus abondants en hiver. Les différences entre les affineurs sont moins marquées que celles dues à la saison. Une analyse de variance univariable effectuée sur chacune des saisons montre que les fromages affinés à une température basse (10 °C) pendant 9 mois renferment des composés volatils présents en plus faible quantité que les fromages affinés pendant 4 mois à une température de 16 à 18 °C. Une analyse discriminante pas à pas montre qu'en hiver, 7 variables suffisent à discriminer les 4 affineurs. Ce sont la nonanone-2, le crésol, l'hexanoate de butyle, le dodécanoate d'éthyle, l'octen-1-ol-3, l'octanol-2 et la δ -dodécalactone. En été, 9 variables permettent cette même discrimination : la tridécane-2, le nonanol-2, l'acétophénone, le nonanal, l'acétate de butyle, le β -phényl-éthanol et un inconnu.

Mots clés : Fromage - Affinage - Comté - Composés volatils - Arôme - Analyse en composantes principales - Analyse discriminante.

Summary

Ripening and quality of « Gruyère of Comté » cheese. Change in the amounts of volatile compounds because of season of manufacture and ripening conditions

A number of 24 cheeses of Gruyère de Comté representing 6 batches of 4 cheeses were made during a two months period in winter, and a two months period in summer, in a single cheese plant. Cheeses from each batch were ripened in 4 different ripening conditions. 103 volatile compounds were identified. These compounds are similar to those found in other types of cheeses : i.e. hydrocarbons, methylketones, saturated aldehydes, primary and secondary alcohols, esters and lactones. A univariate analysis of variance shows that the seasonal effect is predominant. Using a principal component analysis a good separation of the samples between the 2 seasons was obtained. Sesquiterpene hydrocarbons are typical for summer. The ripening conditions influence to a lesser extent the amounts of volatile compounds than the season. However, using a univariate analysis of variance for each season, we found that a ninemonth maturation at 10 °C instead of 4 months at 16-18 °C produces cheeses with low amounts of most of the volatile compounds. A step by step discriminant analysis shows that, in winter the following 7 variables are sufficient to discriminate the 4 ripening operations : 2-nonanone, cresol, butylhexanoate, ethyldodecanoate, oct-1-en-3-ol, 2-octanol, δ -dodecylactone. In summer the following 9 variables allow a good discrimination of the 4 types of ripening : 2-tridecanone, 2-nonanol, acetophenone, nonanal, butylacetate, β -phenylethanol and an unknown compound.

Key words : Ripening - Comté - Cheese - Volatile compounds - Flavour - Principal component analysis - Discriminant analysis.

Introduction

L'arôme des fromages a fait l'objet de nombreuses publications. La plupart portent sur le Cheddar, sur l'Emmental ou sur le « Swiss Cheese ». Nous ne possédons, en revanche, que peu d'informations sur les fromages emmorgés de type Gruyère. LIARDON *et al.* (1982), puis BOSSET et LIARDON (1984, 1985) ont étudié les composés volatils présents dans différentes fractions du Gruyère de fabrication suisse, à savoir, dans le cœur, sous la croûte et dans la croûte du fromage. Bien des composés identifiés n'étaient présents que dans la croûte. Quant aux fabrications françaises, DUMONT et ADDA (1978) ont analysé le Beaufort. DUMONT *et al.* (1981) enfin, ont étudié les différences dues à l'origine du lait et à la technologie de fabrication du Comté. Ces travaux portent sur des fromages affinés pendant des périodes assez longues. Ils ont permis d'accroître les connaissances acquises dans le domaine des composés volatils importants pour l'arôme.

Le but de la présente étude est d'analyser l'influence de la conduite de l'affinage sur la qualité finale du produit en comparant des fromages issus d'une même fabrication, mais affinés dans des conditions différentes.

I. Matériel et méthodes

A. Choix des échantillons

Le plan expérimental global a été précédemment défini par GRAPPIN *et al.* (1986). L'étude a été limitée aux seuls fromages de la fromagerie F₄, choisie en raison de sa grande régularité de fabrication.

24 fromages ont été analysés, à raison de 4 par mois, pendant 6 mois : 3 mois de production hivernale (M₁ = février, M₂ = mars, M₃ = avril) et 3 mois de production estivale (M₄ = août, M₅ = septembre, M₆ = octobre). Pour chaque fabrication, les 4 fromages sont issus d'une même cuve et sont encavés chacun chez un des 4 affineurs : A₁, A₂, A₃ et A₄, dont les caractéristiques d'affinage ont également été définies (GRAPPIN *et al.*, 1986). Ces fromages ont été analysés après 4 mois d'affinage pour les affineurs A₂, A₃ et A₄ (caves maintenues à 16-17,5 °C) et après 9 mois pour l'affineur A₁ (cave à environ 10 °C), alors que les fromages analysés jusqu'à présent par les autres auteurs étaient affinés pendant plus longtemps (9 à 18 mois).

B. Extraction et concentration des constituants volatils

Les constituants volatils sont isolés par distillation sous vide poussé, selon la méthode déjà décrite par DUMONT et ADDA (1972), mais en utilisant 50 g de fromage au lieu des 100 à 200 g précédemment utilisés. Ceci a permis de réduire le temps de la distillation de 2 jours à une journée. Du fait d'une meilleure répartition de l'échantillon sur la surface du ballon, les composés les plus lourds, comme la tridécanone, les octa- et deca-lactones sont proportionnellement mieux extraits puisqu'on en obtient presque autant en travaillant sur 50 g que sur 100 g et pour ces mêmes composés, les coefficients de variation qui étaient élevés (jusqu'à 100 %) sont plus faibles et comparables à ceux calculés sur les autres composés volatils (inférieurs à 20 %), améliorant ainsi la répétabilité des résultats.

Chaque échantillon est analysé en triple. A cette fin, une fraction d'environ 200 g est prélevée au cœur du morceau de Comté, congelée, râpée et moulue finement. Pour chaque analyse, 50 g de fromage râpé sont introduits dans un ballon de 4 l placé dans un bain-marie à 0 °C et soumis à une première distillation sous un vide de 10⁻¹ mmHg pendant 2 heures et demie. Entre 12 et 15 g d'eau sont ainsi récupérés dans des pièges refroidis à l'azote liquide. Un dispositif en doigt de gant, inspiré de celui décrit par FORSS et HOLLOWAY (1967) est ensuite adapté au ballon contenant le fromage ; la seconde distillation s'effectue alors sous un vide de 10⁻¹ à 10⁻⁴ mmHg pendant 3 heures, en maintenant le ballon contenant l'échantillon à 35 °C. Les contenus des pièges de la première et de la deuxième distillation sont rassemblés. Cette phase aqueuse est saturée avec du chlorure de sodium puis amenée à pH 9,5 avec de l'hydrogénocarbonate de sodium puis extraite par du Forane 11 distillé (1 fois 10 ml et 4 fois 7 ml). Après avoir ajouté à l'extrait organique, 2 µl d'une solution de dodécane à 1 % dans du dichlorométhane, comme standard interne, cet extrait est concentré à 30 µl avec des colonnes de Dufton de différentes tailles (LOYAUX *et al.*, 1981).

C. Séparation et identification des constituants volatils

Les extraits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un appareil Girdel de type 3 000 équipé d'une colonne en silice fondue (0,32 mm $\times$ 30 m) de phase DB-5 (J & W, 1 μ m) et d'un détecteur à ionisation de flamme ; le gaz vecteur est l'hydrogène (1,5 ml/mn) ; après un palier isotherme de 5 mn à 40 °C, la programmation de température est de 1,5 °C/mn de 40 °C à 180 °C. L'injecteur est de type split/splitless. 1 μ l d'extrait est injecté en splitless et la vanne de split est ouverte au bout de 20 s, avec un débit de 18 ml/mn. La surface des pics est mesurée au moyen d'un intégrateur Minigrator (Spectra-Physics).

L'identification des composés volatils a été réalisée à l'aide d'un couplage chromatographie en phase gazeuse — spectrométrie de masse sur un autre chromatographe Girdel de type 300 équipé d'une colonne DB-5 (0,32 mm $\times$ 60 m ; 1 μ m) et couplé à un spectromètre de masse Nermag R10-10.

D. Traitement statistique des données

Nous avons numéroté 92 pics bien définis sur les profils chromatographiques et intégrés correctement, qui correspondent à 92 composés volatils des fromages et vont constituer les « variables ». La surface absolue de chaque pic est divisée par la surface du pic n° 93, dodécane, choisi comme standard et c'est cette nouvelle surface relative qui est retenue pour les traitements statistiques. Les 24 fromages de l'expérimentation, analysés chacun en triple fournissent 72 chromatogrammes représentant les « individus ».

Sur l'ensemble des données, nous avons effectué une analyse de variance à 2 facteurs de variation. Le premier facteur est la saison, considérant les 3 fabrications d'une même saison comme des répétitions (février, mars, avril pour l'hiver et août, septembre, octobre pour l'été). Le deuxième facteur est l'affinage. Cette analyse a été effectuée en modèle croisé saison-affinage. En raison d'une forte interaction entre les deux facteurs, cette analyse n'a permis de mettre en évidence que l'effet saison et, par un test de Fisher, nous avons déterminé les variables présentant les différences significatives entre les saisons aux seuils de probabilité de 0,05 et 0,01. Sur chaque saison, une analyse de variance à 1 facteur de variation (facteur affinage) a montré les variables présentant des différences significatives entre les affineurs et un test de Duncan a permis, pour chacune de ces variables, de classer les affineurs selon que leurs fromages contiennent un composé donné (variable) en plus ou moins grande quantité.

Une analyse en composantes principales a été utilisée pour obtenir une interprétation de l'ensemble des données, dans un espace de dimension réduite. Cette analyse permet de mettre en évidence des proximités entre variables, d'une part, et entre individus, de l'autre, et permet de déterminer les variables responsables des variations observées entre certains échantillons (LEFORT, 1980 ; GUICHARD et ISSANCHOU, 1983).

L'analyse discriminante pas à pas a été utilisée pour déterminer les variables qui permettent d'obtenir une séparation optimale des différents

affineurs. L'analyse factorielle discriminante effectuée sur ces variables fournit une représentation des différents groupes dans un espace de dimension réduite.

Les données ont été traitées sur un ordinateur Mini 6 (CII). Les programmes utilisés sont ceux des programmathèques Amance (BACHACOU *et al.*, 1981) et Spad (LEBART et MORINEAU, 1985).

II. Résultats et discussion

A. Analyse chimique

Les 103 composés identifiés sont regroupés par classes chimiques dans le tableau 1. Les 92 composés quantifiés figurent sur le tableau 2 et parmi ces 92 composés, 69 sont identifiés, les autres restent inconnus et sont souvent présents en trop faible quantité pour parvenir à les identifier. Les quantités mentionnées sur ce tableau sont calculées par rapport à l'étalon interne, en supposant que les coefficients d'extraction des composés et les coefficients de réponse du système chromatographique sont les mêmes pour tous les composés.

5 γ -lactones et 3 δ -lactones ont été identifiées : elles proviennent de la déshydratation et de la cyclisation des hydroxyacides issus des acides gras. Elles sont présentes en quantité inférieure à 100 $\mu\text{g/kg}$.

Les méthylcétones à nombre impair de carbones, l'heptanone-2 (n° 12), la nonanone-2 (n° 41), l'undécanone-2 (n° 59), sont présentes en grande quantité (100 à 2 000 $\mu\text{g/kg}$), ce que BOSSET et LIARDON (1984) ont déjà noté dans la croûte du Gruyère suisse, alors que nos échantillons ont été prélevés uniquement dans le cœur du fromage. Il n'est malheureusement pas possible de comparer nos données quantitatives à celles obtenues par ces auteurs, puisque ces derniers expriment leurs résultats par rapport à la quantité de BHT dans l'éther, utilisé comme solvant. Par contre, LANGLER *et al.* (1967) ont quantifié quelques composés volatils présents dans des fromages de type Swiss Cheese de différentes provenances et ont trouvé entre 60 et 1 500 $\mu\text{g/kg}$ d'heptanone-2, ce qui concorde avec les données que nous obtenons sur le Comté.

Les méthylcétones à nombre pair de carbones, octanone-2 (n° 25), décane-2 (n° 53) sont en quantité plus faible (10 à 100 $\mu\text{g/kg}$). Les alcools secondaires qui proviennent de la réduction de ces méthylcétones (LANGSRUD et REINBOLD, 1973) sont présents en quantités plus faibles (1 à 1 000 $\mu\text{g/kg}$).

De nombreux esters ont été identifiés, et certains, comme les acétates de butyle (n° 5) et d'isoamyle (n° 11), les butanoate, hexanoate et tétradécanoate d'éthyle (n° 3, 27, 87), sont parmi les composés majeurs (100 à 10 000 $\mu\text{g/kg}$). Leur voie de formation n'est pas connue avec certitude. HOSONO *et al.* (1974) ont montré que certaines cultures de bactéries lactiques pouvaient conduire à la formation d'esters éthyliques à partir des acides correspondants et en présence d'éthanol.

TABLEAU 1
Composés volatils identifiés dans le Comté
Identified volatile compounds in Comté cheese

N°	Hydrocarbures	N°	Méthyl-cétones
9	toluène		butanone-2
16	ethylbenzène		pentanone-2
22	xylène		Me-3-butanone-2
30	α -pinène	12	heptanone-2
31	camphène	24	Me-6 hepten-5-one-2
	triméthylbenzène	25	octanone-2
52	cymène	36	acétophénone
60	limonène	40	nonenone-2
67	1-3-diméthoxybenzène	41	nonanone-2
83	naphthalène	53	décانونe-2
68	tridécano	59	undécانونe-2
69	tétradécano	78	tridécano-2
88	heptadécano	77	tridécanone-2
91	sesquiterpene M = 206	85	pentadécانونe-2
92	β -caryophyllène		Esters
71	α -humulène	46	octanoate de méthyle
72	pentadécano	64	décانونate de méthyle
88	octadécano	81	dodécانونate de méthyle
91	hydrocarbure insaturé C ₁₆		tétradécانونate de méthyle
92	hydrocarbure insaturé C ₁₆		acétate d'éthyle
	Aldéhydes		propanoate d'éthyle
	butanal	3	butanoate d'éthyle
2	hexanal	27	hexanoate d'éthyle
14	heptanal	48	heptanoate d'éthyle
21	benzaldéhyde		octanoate d'éthyle
28	octanal	66	décانونate d'éthyle
33	phenylacétaldéhyde	82	dodécانونate d'éthyle
44	nonanal	87	tétradécانونate d'éthyle
54	décanal	4	propanoate de propyle
62	undécanal		butanoate de propyle
	dodécanal	5	acétate de butyle
	Alcools		isobutanoate de butyle
	butanol-2	47	hexanoate de butyle
	butanol-1	11	acétate d'isoamyle
	pentanol-2	35	butanoate de 3-méthylbutyle
	Me-3-butanol-2	37	isobutanoate de 2-méthylbutyle
	pentanol-1	55	hexanoate de 3-méthylbutyle
	Me-3-butanol-1		hexanoate de 2-méthylbutyle
1	hexanol-2	70	octanoate de 3-méthylbutyle
10	hexanol-1		octanoate de 2-méthylbutyle
13	heptanol-2		Lactones
	heptanol-1	34	γ -hexalactone
23	octen-1-ol-3	49	γ -heptalactone
26	octanol-2		γ -octalactone
38	octanol-1		γ -décalactone
39	cresol	84	γ -dodécalactone
43	nonanol-2		γ -tétradécalactone
45	β -phényl-éthanol	79	δ -décalactone
50	nonanol-1	86	δ -dodécalactone
51	P-cymène-8-ol		δ -tétradécalactone
61	undécanol-2		Divers
	phényl-1 pentanol-2		benzothiazole
	dodécanol-1		indole
	butyl-phénol		méthylindole
			diméthyl pyrazine

TABLEAU 2

*Analyse de variance sur l'effet saison et quantités approximatives des composés retenus (pour chaque saison, moyenne des 3 mois, chacun analysé en triple ; F = résultat du test de Fisher ; T = seuil de signification ; NS = non significatif ; * = significatif à P < 0,05 ; ** = significatif à P < 0,01)*

*Analysis of variance for season effect and proximate quantities of retained compounds (for each season, mean of 3 months, each analyzed in triplicate ; F = result of Fischer's test ; T = significant level, NS = not significant ; * = significant at P < 0.05 ; ** = significant at P < 0.01)*

Variables retenues pour l'analyse		Effet saison		Hiver (µg/kg)	Eté (µg/kg)
N°	Nom	F	T	Moyenne (mini-maxi)	Moyenne (mini-maxi)
1	hexanol-2	12	**	32 (2 - 106)	13 (3 - 56)
2	hexanal	27	**	314 (55 - 1 098)	75 (25 - 140)
3	butanoate d'éthyle	34	**	75 (17 - 215)	29 (9 - 94)
4	propanoate de propyle	17	**	36 (3 - 143)	10 (0 - 34)
5	acétate de butyle	34	**	117 (2 - 389)	26 (0 - 98)
6	inconnu	20	**	26 (3 - 156)	5 (0 - 18)
7	inconnu	30	**	27 (4 - 82)	6 (1 - 34)
8	inconnu	8	**	33 (5 - 106)	18 (2 - 59)
9	éthylbenzène	11	**	65 (10 - 241)	33 (4 - 91)
10	hexanol	32	**	128 (14 - 380)	79 (7 - 95)
11	acétate d'isoamyle	35	**	316 (3 - 1 360)	46 (1 - 110)
12	heptanone-2	15	**	1 130 (405 - 2 616)	681 (218 - 1 568)
13	heptanol-2	42	**	1 087 (172 - 2 463)	347 (89 - 940)
14	heptanal	23	**	12 (1 - 36)	4 (1 - 29)
15	inconnu	19	**	14 (1 - 61)	5 (1 - 19)
16	α-pinène	21	**	242 (9 - 928)	12 (2 - 49)
17	inconnu	46	**	47 (11 - 109)	13 (2 - 33)
18	inconnu	6	*	74 (4 - 245)	48 (16 - 152)
19	méthylcétone	26	**	44 (8 - 115)	20 (2 - 57)
20	inconnu	23	**	21 (4 - 98)	6 (1 - 20)
21	benzaldéhyde	33	**	28 (3 - 84)	9 (1 - 43)
22	camphène	58	**	182 (21 - 442)	44 (8 - 104)
23	octen-1-ol-3	5	*	27 (5 - 62)	18 (5 - 71)
24	méthyl 6-hepten-5-one-2	15	**	42 (11 - 119)	23 (8 - 62)
25	octanone-2	23	**	41 (9 - 92)	21 (5 - 64)
26	octanol-2	15	**	36 (6 - 89)	20 (7 - 55)
27	hexanoate d'éthyle	14	**	156 (65 - 642)	82 (20 - 302)
28	octanal	8	**	49 (11 - 123)	35 (7 - 71)
29	inconnu	12	**	20 (5 - 62)	11 (1 - 37)
30	cymène	1	NS	14 (2 - 75)	12 (2 - 46)
31	limonène	10	**	22 (2 - 100)	8 (1 - 50)
32	inconnu	7	**	43 (2 - 117)	25 (1 - 107)
33	phényl acétaldéhyde	10	**	10 (1 - 54)	4 (1 - 13)
34	γ-caprolactone	20	**	11 (4 - 57)	4 (1 - 16)
35	butyrate de méthyl-3-butyl	66	**	29 (8 - 66)	10 (5 - 30)
36	acétophénone	33	**	16 (0,3 - 56)	4 (1 - 14)
37	butyrate de méthyl-2-butyl	105	**	48 (12 - 109)	8 (1 - 21)
38	octanol	2	NS	38 (5 - 142)	32 (6 - 70)
39	cresol	9	**	14 (0 - 45)	6 (0 - 34)
40	nonen-5-one-2	36	**	34 (1 - 68)	13 (1 - 74)
41	nonanone-2	2	NS	952 (360 - 1 742)	735 (337 - 5 881)
42	ester éthylique	19	**	30 (7 - 63)	17 (1 - 46)
43	nonanol-2	38	**	180 (28 - 738)	24 (5 - 65)
44	nonanal	0,2	NS	134 (49 - 318)	142 (54 - 326)
45	β-phényléthanol	12	**	20 (6 - 51)	12 (1 - 37)
46	octanoate de méthyle	27	**	8 (1 - 31)	2 (1 - 5)

TABLEAU 2 (suite)

Variables retenues pour l'analyse		Effet saison		Hiver (μ /kg)	Eté (μ /kg)
N°	Nom	F	T	Moyenne (mini-maxi)	Moyenne (mini-maxi)
47	hexanoate de butyle	18	**	6 (0 - 23)	2 (0,3 - 5)
48	heptanoate d'éthyle	57	**	10 (1 - 27)	3 (1 - 6)
49	γ -heptalactone	0,04	NS	17 (6 - 45)	17 (9 - 34)
50	nonanol	4	*	33 (9 - 59)	40 (4 - 73)
51	p-cymen-8-ol	1	NS	15 (3 - 28)	13 (6 - 57)
52	naphthalène	3	NS	1 (0 - 12)	2 (0 - 6)
53	décانون-2	12	**	12 (2 - 29)	7 (2 - 20)
54	décanal	1	NS	38 (13 - 94)	42 (16 - 93)
55	hexanoate de méthyl-3-butyl	50	**	14 (3 - 26)	5 (0,5 - 11)
56	γ -octalactone	0	NS	13 (2 - 41)	13 (2 - 30)
57	hydrocarbure	2	NS	66 (13 - 163)	77 (31 - 135)
58	inconnu	4	*	51 (23 - 85)	61 (21 - 107)
59	undécانون-2	3	NS	361 (130 - 646)	317 (17 - 541)
60	tridécanne	18	**	26 (11 - 51)	16 (5 - 56)
61	undécanol-2	0	NS	10 (3 - 31)	11 (5 - 20)
62	undécanal	0,8	NS	6 (2 - 18)	6 (2 - 13)
63	inconnu	5	*	6 (0,6 - 20)	4 (0,7 - 10)
64	décانونate de méthyle	2	NS	36 (12 - 80)	32 (20 - 60)
65	γ -lactone	37	**	10 (1 - 35)	23 (3 - 47)
66	décانونate d'éthyle	2	NS	45 (8 - 162)	54 (15 - 123)
67	tétradécanne	6	*	25 (4 - 150)	37 (17 - 92)
68	sesquiterpène (M = 206)	129	**	14 (2 - 109)	353 (137 - 887)
69	β -caryophyllène	141	**	20 (8 - 75)	220 (95 - 411)
70	octانونate de méthyl-3-butyl	1	NS	16 (1 - 49)	14 (3 - 35)
71	α -humulène	17	**	6 (1 - 14)	60 (29 - 117)
72	pentadécanne	16	**	35 (11 - 62)	189 (16 - 346)
73	inconnu	22	**	44 (13 - 94)	28 (13 - 46)
74	inconnu	3	NS	187 (30 - 430)	232 (129 - 481)
75	inconnu	0	NS	80 (14 - 214)	79 (13 - 146)
76	dodécanol-1	2	NS	55 (9 - 198)	72 (4 - 229)
77	tridécanone-2	23	**	33 (6 - 94)	58 (20 - 120)
78	tridécanone-2	3	NS	896 (198 - 2 513)	1 132 (131 - 2 236)
79	delta décalactone	14	**	122 (15 - 259)	296 (103 - 984)
80	inconnu	4	NS	17 (1 - 64)	24 (5 - 64)
81	dodécanonate de méthyle	48	**	16 (2 - 50)	43 (4 - 89)
82	dodécanonate d'éthyle	26	**	38 (3 - 184)	97 (18 - 209)
83	hexadécanne	26	**	88 (25 - 296)	225 (75 - 671)
84	γ -dodécalactone	1	NS	94 (26 - 364)	77 (34 - 245)
85	pentadécanone	4	*	590 (177 - 1 220)	705 (446 - 1 349)
86	delta dodécalactone	18	**	548 (15 - 1 455)	1 079 (266 - 2 164)
87	tétradécanonate d'éthyle	11	**	1 440 (484 - 3 518)	5 365 (2 055 - 10 635)
88	octadécanne	15	**	365 (128 - 808)	571 (231 - 1 445)
89	inconnu	10	**	152 (46 - 355)	225 (67 - 592)
90	inconnu	10	**	53 (12 - 103)	81 (18 - 250)
91	hydrocarbure insaturé (C16)	77	**	523 (225 - 1 084)	1 728 (447 - 3 703)
92	hydrocarbure insaturé (C16)	22	**	1 024 (465 - 2 156)	1 575 (681 - 3 220)

Parmi les hydrocarbures, nous avons retrouvé des sesquiterpènes inconnus déjà mentionnés par DUMONT et ADDA (1978) dans des gruyères de Beaufort, à savoir un sesquiterpène inconnu (n° 68, de masse 206) dont nous poursuivons l'identification, ainsi que le β -caryophyllène (n° 69) et l' α -humulène (n° 71) que nous avons identifiés en comparant leurs spectres de masse et leurs indices de rétention à ceux des produits purs de référence.

Les composés provenant de la dégradation des acides aminés soit lors de la protéolyse au sein du fromage, comme la phénylacétaldéhyde (n° 33) et le β -phényléthanol (n° 45), soit par l'action spécifique de la morge comme l'acétophénone (n° 36) et le crésol (n° 39) sont trouvés ici en très faible quantité (moins de 50 $\mu\text{g/kg}$). L'affinage n'a pas été poursuivi suffisamment longtemps pour que ces composés soient présents en plus grande quantité dans le cœur du fromage.

Parmi les pyrazines identifiées dans l'Emmental (SLOOT et HOFMAN, 1975) ou le Comté (DUMONT *et al.*, 1981), nous n'avons identifié qu'une diméthylpyrazine. Ceci pourrait s'expliquer soit par l'âge des fromages étudiés, soit par le fait que ces composés semblent présents surtout dans la croûte du fromage (LIARDON *et al.*, 1982 ; BOSSET et LIARDON, 1985).

B. Analyse statistique

1. Effet saison

Le tableau 2 donne les résultats du test de Fisher après analyse de variance à 2 facteurs de variation. 70 variables présentent des différences significatives à un seuil de probabilité de 0,05 ou 0,01. Les variables caractérisant le mieux la production d'été sont le β -caryophyllène (n° 69), un sesquiterpène non identifié (n° 68) et un hydrocarbure insaturé en C16 (n° 91) et les plus typiques de la production d'hiver sont le butanoate de méthyl-3-butyle (n° 35) et le butanoate de méthyl-2-butyle (n° 37). DUMONT et ADDA (1978), puis DUMONT *et al.* (1981) ont déjà émis l'hypothèse que les sesquiterpènes trouvés dans le Beaufort et le Comté pendant la saison estivale en altitude pouvaient provenir de l'alimentation des vaches. On remarque, à nouveau, que ces mêmes sesquiterpènes sont caractéristiques des fromages fabriqués en été et ne sont présents qu'en très faible quantité dans les fromages fabriqués en hiver.

Une analyse en composantes principales effectuée sur les 92 variables (= pics chromatographiques) et les 72 individus (= chromatogrammes) permet de distinguer les 2 saisons selon l'axe 1 (fig. 1). Cet axe renferme 30 % de l'inertie totale. La figure 2 indique les projections des centres de gravité des différents groupes sur le plan principal. Le centre de gravité du groupe Hiver est situé du côté positif de l'axe 1, ainsi que les 3 mois d'hiver (M1 = février, M2 = mars, M3 = avril). Le centre de gravité du groupe Été, ainsi que ceux des 3 mois d'été (M4 = août, M5 = septembre, M6 = octobre) sont situés du côté négatif de ce même axe 1. La figure 3 montre la représentation des 92 variables initiales dans le plan principal. Cette figure illustre bien les résultats de l'analyse de variance puisque les variables caractéristiques de l'hiver, comme le butanoate de méthyl-3-butyle (n° 35) et le butanoate de méthyl-2-butyle (n° 37) ont une coordonnée fortement positive sur l'axe 1 alors qu'à

Fig. 1

Analyse en composantes principales. Représentation des individus sur les 2 premiers axes.
E = Été ; H = Hiver.

Principal components analysis. Representation of the samples on the principal plane.
E = Summer ; H = Winter.

Fig. 2

A.C.P. représentation des centres de gravité dans le plan principal.

AF = Affineur (AF1 = 9 mois à 10 °C, AF2 = 4 mois à 16 °C, AF3 = 4 mois à 17,5 °C, AF4 = 4 mois à 16,5 °C).

M = mois (M1 = février, M2 = mars, M3 = avril, M4 = août, M5 = septembre, M6 = octobre).

P.C.A. representation of the gravity centers on the principal plane.

AF = ripening cellar (AF1 = 9 months at 10 °C, AF2 = 4 months at 16 °C, AF3 = 4 months at 17.5 °C, AF4 = 4 months at 16.5 °C).

M = months (M1 = february, M2 = march, M3 = april, M4 = august, M5 = september, M6 = october).

Été = Summer.

Hiver = Winter.

Fig. 3

A.C.P. représentation des variables dans le plan principal. Les numéros correspondent à ceux du tableau 2.

P.C.A. representation of the variables on the principal plane. Numbers are those indicated on table 2.

l'opposé, les variables caractéristiques de l'été, à savoir les sesquiterpènes (n° 68 et 69) et un hydrocarbure (n° 91) ont une coordonnée fortement négative sur l'axe 1. Les variables ne présentant pas de différence significative après le test de Fisher ont une coordonnée sur l'axe 1 pratiquement nulle, comme par exemple, le naphtalène (n° 52), l'octanoate de méthyl-3-butyle (n° 70), la γ -dodécalactone (n° 84).

2. Effet affinage

Si l'analyse en composantes principales permet de bien mettre en évidence l'effet saison, elle ne fournit, en contrepartie que peu d'informations sur l'effet affinage. La figure 2 indique que les 3 affinages (A2, A3 et A4) ne peuvent pas être différenciés puisque leurs centres de gravité (AF2, AF3 et AF4) sont très proches les uns des autres. Seul l'affineur A1 se détache, avec une coordonnée positive sur l'axe 2. En reprenant la représentation des variables sur cet axe (fig. 3), nous voyons qu'aucune variable n'a de coordonnée très positive sur cet axe. Ceci confirme une observation faite au niveau des chromatogrammes, à savoir que les fromages affinés par l'affineur A1, pendant 9 mois à une température basse de 10 °C, sont moins riches en composés volatils que les autres. BERDAGUÉ (1986) a trouvé que ces mêmes fromages

TABLEAU 3

*Analyse de variance pour l'effet affinage en hiver. Composés présentant des différences significatives à $P < 0,01$ ** ou à $P < 0,05$ **

*Analysis of variance for ripening effect during winter. Compounds with significant differences at the $P < 0.01$ ** level or $P < 0.05$ **

HIVER

N°	Nom	F		Classement après Duncan du plus grand au plus petit
1	hexanol-2	3,27	*	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> <u>1</u>
5	acétate de butyle	14,40	**	<u>3</u> <u>4</u> <u>2</u> <u>1</u>
7	inconnu	7,30	**	<u>3</u> <u>4</u> <u>2</u> <u>1</u>
11	acétate d'isoamyle	12,60	**	<u>3</u> <u>4</u> <u>2</u> <u>1</u>
12	heptanone-2	5,65	**	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> <u>1</u>
13	heptanol-2	7,96	**	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> <u>1</u>
14	heptanal	3,78	*	<u>3</u> <u>4</u> <u>2</u> <u>1</u>
17	inconnu	3,76	*	<u>2</u> <u>3</u> <u>4</u> <u>1</u>
19	méthyl cétone	3,15	*	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> <u>1</u>
22	camphène	9,83	**	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> <u>1</u>
23	octen-1-ol-3	5,67	**	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> <u>1</u>
28	octanal	3,21	*	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> <u>1</u>
32	inconnu	3,47	*	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> <u>1</u>
39	crésol	11,08	**	<u>4</u> <u>1</u> <u>3</u> <u>2</u>
40	nonénone-2	3,17	*	<u>3</u> <u>4</u> <u>2</u> <u>1</u>
41	nonanone-2	25,56	**	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> <u>1</u>
42	ester	11,69	**	<u>3</u> <u>4</u> <u>2</u> <u>1</u>
45	β -phényl-éthanol	4,03	*	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> <u>1</u>
50	nonanol-1	3,06	*	<u>3</u> <u>4</u> <u>1</u> <u>2</u>
53	décانونe-2	4,85	**	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> <u>1</u>
55	hexanoate de méthyl-3-butyle	14,72	**	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> <u>1</u>
57	hydrocarbure	16,47	**	<u>3</u> <u>4</u> <u>2</u> <u>1</u>
58	inconnu	4,10	*	<u>4</u> <u>3</u> <u>1</u> <u>2</u>
59	undécانونe-2	9,88	**	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> <u>1</u>
64	décانونe-2	6,09	**	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> <u>1</u>
70	octanoate de méthyle-3-butyle	3,41	*	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> <u>1</u>
73	inconnu	3,29	*	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> <u>1</u>
74	inconnu	4,25	*	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> <u>1</u>
78	tridécانونe-2	7,14	**	<u>4</u> <u>3</u> <u>1</u> <u>2</u>
79	δ -décalactone	2,98	*	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> <u>1</u>
80	inconnu	5,13	**	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> <u>1</u>
82	dodécانونe-2	3,97	*	<u>3</u> <u>4</u> <u>1</u> <u>2</u>
83	hexadécane	3,31	*	<u>4</u> <u>3</u> <u>1</u> <u>2</u>
86	δ -dodécانونe-2	8,62	**	<u>4</u> <u>3</u> <u>1</u> <u>2</u>
90	inconnu	4,71	**	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> <u>1</u>

affinés à basse température sont moins riches en acides acétique et propionique que ceux affinés à une température de 16 à 18 °C. La température des caves joue certainement un rôle important pour l'activité des bactéries propioniques et des enzymes. La faible teneur en acides gras libres dans ces fromages peut expliquer la faible teneur en esters.

L'effet affinage a ensuite été étudié par une analyse de variance univariante effectuée sur chaque saison séparément. En hiver (tabl. 3), 35 variables (= composés volatils) et en été (tabl. 4), 25 variables, présentent des différences significatives entre les affineurs à un seuil de probabilité inférieur à 0,05.

TABLEAU 4

*Analyse de variance pour l'effet affinage en été. Composés présentant des différences significatives à $P < 0,01$ ** ou à $P < 0,05$ **

*Analysis of variance for ripening effect during summer. Compounds with significant differences at the $P < 0,01$ ** level or $P < 0,05$ **

ÉTÉ

N°	Nom	F		Classement après Duncan du plus grand au plus petit
4	propanoate de propyle	7,43	**	<u>2</u> 3 4 1
8	inconnu	3,86	*	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> 1
9	éthylbenzène	4,60	**	<u>4</u> <u>2</u> <u>3</u> 1
16	α -pinène	3,65	*	<u>4</u> <u>2</u> <u>3</u> 1
20	inconnu	3,62	*	<u>4</u> <u>2</u> <u>3</u> 1
21	benzaldéhyde	2,97	*	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> 1
22	camphène	4,96	**	<u>2</u> <u>4</u> <u>3</u> 1
23	octen-1-ol-3	3,36	*	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> 1
25	octanone-2	4,68	**	<u>4</u> <u>2</u> <u>3</u> 1
26	octanol-2	4,01	*	<u>4</u> <u>2</u> <u>3</u> 1
32	inconnu	4,37	*	<u>2</u> <u>3</u> <u>4</u> 1
37	butanoate de méthyl-2-butyle	3,66	*	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> 1
40	nonenone-2	3,72	*	<u>2</u> <u>4</u> <u>1</u> <u>3</u>
43	nonanol-2	7,72	**	<u>2</u> <u>4</u> <u>3</u> 1
44	nonanal	7,98	**	1 <u>3</u> <u>2</u> <u>4</u>
46	octanoate de méthyle	3,47	*	<u>3</u> <u>4</u> <u>2</u> 1
47	hexanoate de butyle	4,45	*	<u>2</u> <u>4</u> <u>3</u> 1
52	naphtalène	3,38	*	<u>3</u> <u>4</u> <u>1</u> <u>2</u>
56	γ -lactone	4,21	*	<u>2</u> <u>3</u> <u>4</u> 1
57	hydrocarbure	3,32	*	<u>2</u> <u>3</u> <u>4</u> 1
59	undécanone-2	5,75	**	<u>3</u> <u>2</u> <u>4</u> 1
76	dodécanol-1	3,37	*	<u>3</u> <u>2</u> <u>1</u> <u>4</u>
78	tridécanone-2	8,88	**	<u>4</u> <u>3</u> <u>2</u> 1
81	dodécanoate de méthyle	5,19	**	1 <u>4</u> <u>2</u> <u>3</u>

L'effet de l'affinage n'est visible que sur un nombre relativement limité de variables qui, de plus, diffèrent selon la saison : seulement 8 d'entre elles sont communes aux deux saisons et parmi elles, le camphène (n° 22), l'undécane-2 (n° 59) et la tridécanone-2 (n° 78) sont les plus significatives. Ceci montre que l'effet affinage n'est pas prépondérant pour les variables que nous étudions ici.

Un test de Duncan effectué après analyse de variance (tabl. 3 et 4) a permis de classer les affineurs les uns par rapport aux autres, pour chacune des variables considérées. Quelle que soit la saison, les fromages de l'affineur A1 se distinguent significativement des autres par une teneur plus faible en produits volatils, ce qui a déjà été mis en évidence. Seules deux exceptions à cette tendance : les teneurs en nonanal (n° 44) et en dodécanoate de méthyle (n° 81) sont plus importantes dans les fromages d'été affinés par A1. En hiver, l'affineur A3 fournit des fromages plus riches en acétate de butyle (n° 5), acétate d'isoamyle (n° 11), camphène (n° 22), nonanone-2 (n° 41), hexanoate de méthyl-3-butyle (n° 55) et l'affineur A4 fournit des fromages plus riches en crésol (n° 39) et hexadécane (n° 83), l'affineur A2 ne se distingue par aucun composé. En été, les affineurs A2, A3 et A4 sont peu différenciés, seul l'affineur A2 fournit des fromages plus riches en nonenone-2 (n° 40) et en nonanol-2 (n° 43). La température plus élevée de la cave d'affinage A3 peut expliquer les teneurs plus importantes en esters relevées dans ces fromages en hiver.

Nous avons cherché à obtenir une visualisation des 4 types d'affinages dans un espace de dimension réduite, en utilisant des méthodes d'analyse multidimensionnelle. L'analyse en composantes principales, même en ne considérant qu'une saison à la fois, ne permet pas de discriminer les affineurs, en raison, nous l'avons déjà noté, de la faible différence existant entre les affineurs A2, A3, A4, c'est pourquoi nous avons utilisé l'analyse discriminante.

L'analyse discriminante pas à pas effectuée sur chaque saison a permis de sélectionner les variables les plus discriminantes pour l'effet affinage, ces variables permettent ensuite de reclasser chaque individu dans son groupe d'origine.

TABLEAU 5

Analyse discriminante. Hiver. Corrélations entre variables initiales et facteurs
Discriminant analysis. Winter. Correlations between initial variables and factors

Variables N°	Nom	Facteurs N°	1	2	3
23	octen-1-ol-3		- 605	68	793
26	octanol-2		- 312	946	- 80
39	crésol		729	228	644
41	nonanone-2		- 679	428	596
47	hexanoate de butyle		- 488	857	- 159
82	dodécanoate d'éthyle		52	976	207
86	δ-dodécalactone		382	716	583

Pour les fabrications d'hiver, 7 variables seulement suffisent à reclasser les individus en fonction du type d'affinage (tabl. 5) ; ce sont : l'octen-1-ol-3 (n° 23), l'octanol-2 (n° 26), le crésol (n° 39), la nonanone-2 (n° 41), l'hexanoate de butyle (n° 47), le dodécanoate d'éthyle (n° 82) et la δ -dodécalactone (n° 86). De même, pour les fabrications d'été, 9 variables permettent de reclasser les affineurs (tabl. 6) ; ce sont : l'acétate de butyle (n° 5), un composé inconnu (n° 20), l'acétophénone (n° 36), le nonanol-2 (n° 43), le nonanal (n° 44), le β -phényl-éthanol (n° 45), le naphthalène (n° 52), le dodécanol-1 (n° 76) et la tridécanone-2 (n° 78).

Une analyse factorielle discriminante effectuée sur ce nombre restreint de variables permet de visualiser les différents individus (= échantillons de fromage) par leurs projections sur des axes canoniques orthogonaux qui ont été calculés de façon à maximiser les variations interpopulations par rapport aux variations intrapopulations. Pour chaque saison, 3 axes suffisent à bien discriminer les 4 affineurs (fig. 4 et 5).

TABLEAU 6

Analyse discriminante. Été. Corrélations entre variables initiales et facteurs
Discriminant analysis. Summer. Correlations between initial variables and factors

Variables N°		Facteurs N°	1	2	3
Nom					
5	acétate de butyle		- 693	328	- 640
20	inconnu		- 879	414	235
36	acétophénone		- 927	- 327	179
43	nonanol-2		- 879	84	- 468
44	nonanal		981	184	- 59
45	β -phényléthanol		- 997	71	- 5
52	naphthalène		14	- 929	368
76	dodécanol-1		262	- 580	- 771
78	tridécanone-2		- 931	- 345	116

La figure 4 indique les projections des différents échantillons d'hiver sur les axes 1, 2 et 3. L'axe 1 met en opposition les affineurs A1 et A4, d'une part, et les affineurs A2 et A3, d'autre part, l'axe 2 met en opposition l'affineur A2 et l'affineur A3 et l'axe 3, l'affineur A1 à l'affineur A4.

Si l'on cherche à expliquer les axes par leurs corrélations avec les variables initiales (tabl. 5), on peut dire que l'affineur A4 semble être caractérisé par une richesse en crésol (n° 39), composé issu de la protéolyse ou formé par la flore microbienne de surface, l'affineur A2 par la nonanone-2 (n° 41) et l'affineur A3 par l'octanol-2 (n° 26), le dodécanoate d'éthyle (n° 82) et la δ -dodécalactone (n° 86).

Fig. 4

Analyse discriminante. Hiver. Représentation des individus sur les axes 1, 2 et 3 en fonction du type d'affinage (1-4).

I à IV. Centres de gravité pour les affinages 1 à 4 respectivement.

Discriminant analysis. Winter. Representation of the samples on the axis 1, 2 and 3 function of the ripening conditions (1-4).

I to IV. Gravity centers of ripenings 1 to 4 respectively.

Fig. 5

A.D. Eté. Représentation des individus sur les axes 1, 2 et 3 en fonction du type d'affinage (1-4).

I à IV : Centres de gravité pour les affinages 1 à 4 respectivement.

D.A. Summer. Representation of the samples on the axis 1, 2 and 3 function of the ripening conditions (1-4).

I to IV : Gravity centers of ripenings 1 to 4 respectively.

La figure 5 indique les projections des différents échantillons de fromages d'été sur les axes 1, 2 et 3. L'affineur A1, bien représenté sur la partie positive de l'axe 1, peut être associé à la présence de nonanal (n° 44), ce que nous avons déjà observé par analyse de variance. L'affineur A3, avec une forte composante négative sur l'axe 2, est bien représenté par le naphthalène (n° 52), l'affineur A2, avec des composantes négatives sur les axes 1 et 3 est représenté par l'acétate du butyle (n° 5) et le nonanol-2 (n° 43), alors que l'affineur A4, qui a une contribution négative sur l'axe 1 et positive sur les axes 2 et 3, est représenté par l'inconnu 20. Cet inconnu est présent en trop faible quantité pour être identifié.

Une étude statistique complémentaire est en cours, qui vise à corrélérer les présentes analyses de composés volatils avec les données obtenues par BERDAGUÉ (1986) sur les acides gras volatils et l'analyse sensorielle, afin de tenter d'expliquer certaines de ces observations.

Conclusion

La plupart des études réalisées à ce jour sur les fromages ont porté sur des échantillons affinés longtemps, afin de mettre en évidence les produits formés en cours d'affinage. En utilisant des techniques physicochimiques toujours plus performantes, comme le couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse, on peut mettre facilement en évidence des composés présents à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/kg}$. En outre, les méthodes modernes de traitement statistique des données par ordinateur permettent de déceler des différences faibles entre les échantillons et de connaître leur seuil de signification.

Cette étude des composés volatils de l'arôme, réalisée à partir de fromages d'une même fabrication, à savoir la fromagerie F4 du plan d'expérience présenté dans un précédent article (GRAPPIN *et al.*, 1986), montre qu'il existe de grandes variations de teneur en ces différents composés en fonction surtout de la saison de fabrication, variations dues vraisemblablement à l'alimentation des animaux. En outre, les fromages étudiés au sein d'une même saison présentent des profils chromatographiques très semblables. Seul l'affineur A1, qui maintient ses caves à une température basse de 10 °C, se distingue des 3 autres par une plus faible quantité de composés volatils. Les 3 autres qui affinent à des températures peu différentes ne peuvent être repérés que par les techniques très performantes de l'analyse multidimensionnelle mettant en évidence quelques composés caractéristiques.

Pour mieux cerner l'effet même de l'affinage, il serait sans doute utile, à l'avenir, de prendre en compte la composition de la morge utilisée dans chaque cave, sachant que les autres paramètres d'affinage tels que temps et température, degré de salage, humidité et teneur en ammoniac de l'atmosphère des caves ont des rôles non négligeables (BERDAGUÉ, 1986 ; BLANC *et al.*, 1980 et 1983).

Reçu le 18 août 1986.

Accepté pour publication le 20 décembre 1986.

Références bibliographiques

- BACHACOU J., MASSON J.P., MILLER C., 1981. *Manuel de la programmation statistique Amance 81*. Département de biométrie. INRA.
- BERDAGUE J.L., 1986. *Affinage du Gruyère de Comté. Influence de différents types d'affinage sur les caractéristiques physicochimiques et sur la qualité du Gruyère de Comté en fonction de la saison et de l'atelier de fabrication*. Thèse de Docteur Ingénieur.
- BLANC B., BOSSET J.O., PAUCHARD J.P., 1980. Etude de la teneur et du dégagement en gaz carbonique du fromage de Gruyère en cours de maturation. *Schweiz. Milchw. Forschung*, 9, 9-14.
- BLANC B., BOSSET J.O., MARTIN B., JIMENO J., 1983. Echanges gazeux à la surface du fromage de Gruyère en cours de maturation. *Schweiz. Milchw. Forschung*, 12, 30-34.
- BOSSET J.O., LIARDON R., 1984. The aroma composition of Swiss Gruyere cheese. II. The Neutral volatile components. *Lebensm.-wiss. Technol.*, 17, 359-362.
- BOSSET J.O., LIARDON R., 1985. The aroma composition of Swiss Gruyere cheese. III. Relative changes in the content of alkaline and neutral volatile components during ripening. *Lebensm.-wiss. Technol.*, 18, 178-185.
- DUMONT J.P., ADDA J., 1972. Isolement des constituants de l'arôme des fromages. *Lait*, 52, 311-323.
- DUMONT J.P., ADDA J., 1978. Occurrence of Sesquiterpenes in mountain cheese volatiles. *Agric. Food Chem.*, 26 (2), 364-367.
- DUMONT J.P., ADDA J., 1978. Flavour formation in dairy products. Flavour Research. Symposium Weurman, 245-262.
- DUMONT J.P., ADDA J., ROUSSEAU P., 1981. Exemple de variation de l'arôme à l'intérieur d'un même type de fromage : le Comté. *Lebensm.-wiss. Technol.*, 14, 198-202.
- FORS D.A., HOLLOWAY G.L., 1967. Recovery of volatile compounds from butter oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 44, 572-575.
- GRAPPIN R., BERDAGUE J.L., DASEN A., JEUNET R., 1986. Affinage et qualité du Gruyère de Comté. 1. Protocole expérimental. Caractérisation des types d'affinage et des ateliers de fabrication. *Lait*, 67 (2), 219-235.
- GUICHARD E., ISSANCHOU S., 1983. Extraction of volatile compounds from raspberry by different methods. Application of principal component analysis to gas chromatographic data. *Sci. Aliments*, 3, 427-438.
- HOSONO A., ELLIOTT J.A., MCGUGAN W.A., 1974. Production of ethylesters by some lactic acid and psychrotrophic bacteria. *J. Dairy Sci.*, 57, 535-537.
- LANGLER J.E., LIBBEY L.M., DAY E.A., 1967. Identification and evaluation of selected compounds in Swiss Cheese flavor. *J. Agric. Food Chem.*, 15 (3), 387-391.
- LANGSRUD T., REINBOLD G.W., 1973. Flavor development and microbiology of Swiss cheese. A review. III. Ripening and flavor production. *J. Milk Food Technol.*, 36 (12), 593-609.
- LEFORT P.L., 1980. Biometrical analysis of must aromagrams. Application to grape breeding. Third International Symposium on Grape Breeding. University of California Davis U.S.A. June 15.
- LEBART L., MORINEAU A., 1985. SPAD Système portable pour l'analyse des données. CESIA.
- LIARDON R., BOSSET J.O., BLANC B., 1982. The aroma composition of Swiss Gruyere cheese. 1. The alkaline volatile components. *Lebensm.-wiss. Technol.*, 15 (3), 143-147.
- LOYAUX D., ROGER S., ADDA J., 1981. The evolution of Champagne volatiles during ageing. *J. Sci. Food. Agric.*, 32, 1254-1258.
- SLOOT D., HOFMAN H.J., 1975. Alkyl pyrazines in Emmental cheese. *J. Agric. Food Chem.*, 23, 358-364.