

Chimia 46 (1992) 406–415
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009–4293

Application de méthodes d'analyse statistique univariée et multivariée à l'étude parallèle de critères chimiques, biochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensoriels du fromage d'emmental au moment de sa taxation

Partie I: Analyse de quelques profils de distribution

Jacques O. Bosset^{a)}*, Marius Collomb^{a)}, Pius Eberhard^{a)}, Marius Grand^{a)}, Pierre Lavanchy^{a)}, Erwin Kaufmann^{b)} et Ulrich Kreuter^{c)}

Abstract. This multidisciplinary study of Swiss Emmental cheese relates values determined by chemical, biochemical, rheological, and bacteriological analyses to those obtained by sensoric analysis of taste as well as tactile and visual properties. To this effect, 50 four-months-old Emmental loaves of different qualities were chosen at their taxation and submitted to 165 analyses; six of these analyses were sensoric evaluations. The instrumental analyses included quantitative determination of water, fat, salt, volatile fatty acids, lactic acid (L and D), nitrogen fractions (TN, WSN, NPN), ammonia, free amino acids, biogenic amines, one peptide, and volatile components. The latter were analyzed with two different methods. Moreover, two microbiological analyses were carried out (non-lactic-acid bacteria and *streptococci* of group D), four rheological measurements (penetration depth, stress at 33% deformation, compression rate and stress at peak stress point) and determination of three colour components according to *Hunter*. The sensoric taste analysis permitted us to evaluate the flavour development, the typical character and the quality of the cheese. The tactile analysis enabled us to characterize the texture, structure, and consistency and the visual evaluation to examine the eyes of the cheese body. The first part of this paper divided into 3 parts deals with univariate analysis of distribution profiles of some characteristic measurable variables for Swiss Emmental cheese.

Introduction

Au nombre des critères de qualité considérés pour la taxation, il faut citer la saveur et l'odeur du fromage, propriétés organoleptiques regroupées sous le terme

générique de *flavour*. Celle-ci est elle-même étroitement associée aux caractéristiques rhéologiques d'élasticité, de viscosité et de plasticité, de la pâte, qui en déterminent à leur tour les propriétés de texture, de structure, de consistance et d'ouverture. Depuis des décennies, d'innombrables travaux ont déjà été consacrés, tant à la Station fédérale de recherches laitières qu'à l'étranger, à l'étude de la *flavour* du fromage, de l'emmental en particulier. Jusqu'ici, la plupart d'entre eux traitaient soit d'analyses dites instrumentales, soit d'analyses sensorielles, mais

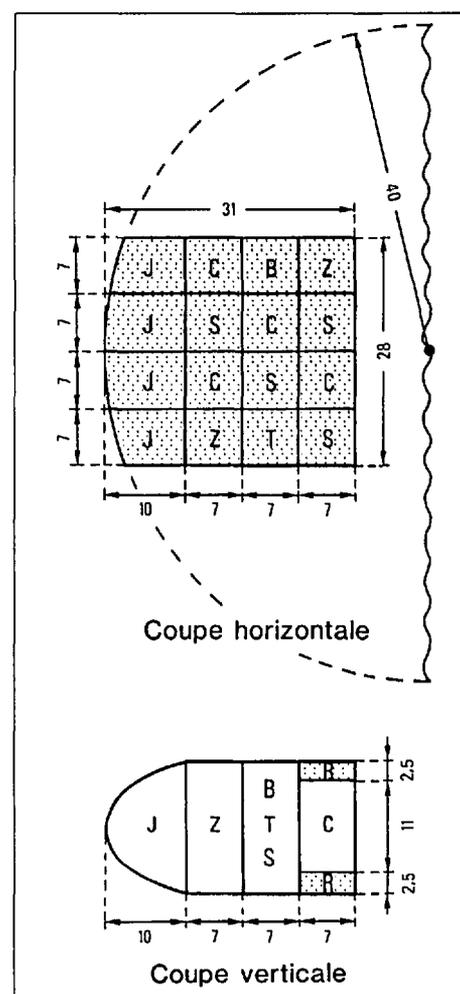


Fig. 1. Découpage des meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude. Cette figure indique la taille (en cm) et la disposition des blocs découpés et distribués pour les diverses analyses effectuées: B (= bactériologiques), C (= chimiques et biochimiques), T (= rhéologiques et mesure de la couleur), S (= sensorielles). Les blocs J (= talon) et Z (= réserve) ont été conservés en vue d'éventuelles autres analyses ultérieures. La zone R (= bord, croûte incluse) a été découpée et éliminée avant l'analyse par les laboratoires eux-mêmes, selon leurs directives propres.

rarement des relations existant entre ces divers types d'analyses. Une revue bibliographique leur sera consacrée ultérieurement dans une revue spécialisée.

L'objectif du présent travail, publié en 3 volets, est de tenter une approche pluridisciplinaire de ce domaine en appliquant des méthodes d'analyse statistique univariée et multivariée à l'étude parallèle de critères chimiques, biochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensoriels du fromage d'emmental au moment de sa taxation. Une telle étude est d'autant plus actuelle que cette sorte de fromage fait l'objet de critiques toujours plus fréquentes en raison de son manque de *flavour*.

La première partie de ce travail est consacrée à l'analyse univariée des profils de distribution de ces critères. La deuxième partie présentera les corrélations les plus significatives ($P > 0,95$ et $P > 0,99$) existant entre ces critères pris 2 à 2. La troisième et dernière partie tentera d'ex-

*Correspondance: Dr. J.O. Bosset

^{a)} Station fédérale de recherches laitières
 CH-3097 Liebefeld-Berne

^{b)} Union suisse du commerce de fromage SA
 CH-3007 Berne

^{c)} Consult AG
 CH-3097 Liebefeld-Berne

pliciter les grandeurs ou 'régresseurs' clés pour l'appréciation de la qualité desdits fromages en recourant à des méthodes d'analyse de régression linéaire multiple et d'analyse discriminante.

Partie expérimentale

Choix, prélèvement et traitement des échantillons

50 meules d'emmental suisse de première qualité (Ia) ont été sélectionnées par l'Union suisse du commerce de fromage SA (USF) au moment de leur taxation. Ces meules provenaient de divers affineurs. Vu leur âge de 16±4 semaines, ces meules doivent pourtant être considérées comme trop jeunes pour la consommation (âge idéal min. 6 mois). Cette sélection a été effectuée sur des fabrications échelonnées entre le début de mai et la mi-novembre, soit sur une période de près de 6 mois correspondant au régime vert (herbe) et au début du régime sec (foin). Les critères de sélection de ces 50 meules choisies 10 fois de suite à 15 jours d'intervalle (soit 50 meules au total) étaient, dans la mesure du possible, les suivants:

- 1 à 2 (très) bons fromages;
- 3 à 4 fromages présentant quelques défauts légers, aussi caractéristiques que possible (cf. descripteurs sous *Analyses sensorielles*).

Les meules ont été découpées selon le schéma de la fig. 1, afin d'éviter l'influence du talon. La partie représentative du centre a été découpée en parallélépipèdes rectangles (B, C, S, T et Z). Les blocs ainsi obtenus ont été livrés entiers ou râpés, avec ou sans la partie extérieure R (croûte comprise), selon les directives de chaque laboratoire. Toutes les analyses (sensorielles et instrumentales) ont été effectuées sur des échantillons frais, à l'exception de celle par chromatographie gaz/liquide (GC) des composants volatils, pour laquelle les échantillons ont dû préalablement être congelés.

La provenance, la date de fabrication et l'âge des meules sélectionnées pour cette étude sont indiquées dans un rapport technique détaillé publié séparément [1].

Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse utilisées appartiennent aux deux grands groupes suivants: les méthodes sensorielles et les méthodes instrumentales.

Analyses sensorielles

Analyse gustative

L'analyse sensorielle gustative a été effectuée par un jury mixte entraîné, composé - selon les disponibilités du moment - de 9 à 21 dégustateurs et dégustatrices et d'un taxateur professionnel. Ce dernier était en outre responsable de la sélection des meules par l'USF. Cette analyse a été effectuée sur la base des 3 critères d'appréciation de qualité, de développement de la saveur et de caractère typique, notés chacun sur une échelle à 5 points, soit respectivement:

- de défaut marqué (note 1) à sans défaut (note 5) pour la qualité;

- de fade (note 1) à piquant (note 5) pour le développement de la saveur;
- de altéré (note 1) à très typique (note 5) pour le caractère typique du fromage.

En outre, il a été demandé aux dégustateurs de caractériser, dans la mesure du possible, le(s) défaut(s) de goût perçu(s) à l'aide des termes suivants: normal, doux, goût de cuit, fade, amer, acide, âcre-piquant, rance et impur. En fin d'étude, les notes suivantes (échelle à 5 points) ont été attribuées aux vocables effectivement utilisés par les dégustateurs, soit en fonction de la gravité des défauts perçus: divers = note 1, impur = note 2, oxydé = note 3, amer = note 4 et normal = note 5.

Analyse visuelle

L'analyse sensorielle visuelle a été effectuée uniquement par le taxateur professionnel de l'USF sur la base du critère d'ouverture (formation des trous), noté sur une échelle à 5 points également, s'étendant de grave défaut (note 1) à sans défaut (note 5). Une photographie en couleur d'une coupe verticale de chaque meule a permis en outre de documenter cette analyse.

Analyse tactile

L'analyse sensorielle tactile a été effectuée uniquement par le taxateur professionnel de l'USF sur la base des 2 critères d'appréciation de consistance et de structure/texteure de la pâte, notés à nouveau sur une échelle à 5 points, soit respectivement:

- de pâte longue (note 1) à courte (note 5) pour la structure/texteure;
- de pâte dure (note 1) à molle (note 5) pour la consistance.

On a choisi la température de 15° pour toutes les analyses sensorielles afin de permettre une comparaison avec les déterminations rhéologiques instrumentales effectuées à la même température.

Analyses instrumentales

Dosage de l'eau

La teneur en eau a été déterminée par gravimétrie après séchage à l'étuve pendant 4 h à 102°, d'après le Manuel suisse des denrées alimentaires [2]. Les résultats des dosages de l'eau ont été normés par rapport à la matière non grasse (MnG) dans les parties II et III de ce travail.

Dosage de la matière grasse

La teneur en matière grasse (MG) a été déterminée par butyrométrie selon *Gerber van Gulik*, d'après le Manuel suisse des denrées alimentaires [3]. Les résultats des dosages de la matière grasse ont été normés par rapport à la matière non grasse (MnG) dans les parties II et III de ce travail.

Dosage du chlorure

La teneur en chlorure de sodium (sel) a été déterminée par un titrage argentométrique à l'aide d'une électrode d'argent, d'après une norme FIL/IDF [4].

Dosage de l'azote total

La teneur en protéines a été déterminée sous forme d'azote total (TN) selon *Kjeldahl* [5].

Dosage de l'azote soluble dans l'eau

La fraction correspondant à l'azote soluble dans l'eau (WLN) a été déterminée d'après *Collomb et al.* [5]. On a procédé successivement à la mise en soln. mécanique de ladite fraction hydrosoluble (sans ajustement du pH), à sa clarification par centrifugation, à sa minéralisation puis à son analyse selon *Kjeldahl* comme indiqué précédemment. Les résultats de ces dosages ont été normés en pour-cent de ceux en TN et exprimés en WLN % (WLNP) dans les parties II et III de ce travail.

Dosage de l'azote non protéique

La fraction correspondant à l'azote non protéique (NPN), qui contient de l'ammoniaque, de l'urée, des peptides non précipitables et des acides aminés libres, a également été déterminée d'après *Collomb et al.* [5]. On a effectué successivement une défécation du précédent extrait (cf. WLN) en milieu trichloroacétique à 12%, une décantation pendant une nuit, une filtration, une minéralisation et une analyse à nouveau selon *Kjeldahl*. Les résultats des dosages ont été normés en % de ceux en WLN et exprimés en NPN % (NPNP) dans les parties II et III de ce travail.

Dosage de l'ion ammonium

La teneur en ions ammonium (NH₃) a été dosée par la méthode photométrique selon *Mrowetz* [6]. Après dispersion du fromage dans de l'eau, défécation des protéines et de la matière grasse à l'aide de sulfate de zinc et filtration, la concentration du filtrat en cet ion a été révélée par le réactif de *Nessler* et mesurée photométriquement à 425 nm.

Dosage des amines biogènes

Le dosage des amines biogènes histamine, tyramine et 2-phényléthylamine a été effectué selon *Lavanchy et al.* [7]. Les amines ont été préalablement extraites en milieu trichloroacétique sous la forme d'ions ammonium, en présence d'un standard interne (4-azaheptaméthylènediamine). Une centrifugation suivie d'une ultracentrifugation puis d'une filtration sur membrane de 0,45 µm (*Millipore*) a éliminé les composants insolubles, de haut poids moléculaire. Un clean-up ultérieur sur colonne d'aminopropyl-NH₂ a encore permis d'éliminer la plus grande partie des acides aminés libres présents dans le filtrat. La séparation chromatographique des amines biogènes d'avec les acides aminés libres résiduels a alors été effectuée sur colonne échangeuse d'ions à l'aide de 2 solns. tampons (citrate de sodium à 1,2 et à 2,8 mol/l, pH = 5,65) comme éluants. La dérivation post colonne à la ninhydrine selon *Stein et Moore* [8] a rendu possible la détection et l'intégration électronique (système *Nelson*) des pics mesurés à 570 nm.

Dosage des acides aminés libres

Les acides aminés (AA) libres suivants ont été analysés: la phosphosérine (pser), l'acide aspartique (asp), la thréonine (thr), la sérine (ser), l'acide glutamique (glu), la glutamine (gln), la proline (pro), la glycine (gly), l'alanine (ala), la citrulline (cit), la valine (val), la méthionine (met), l'isoleucine (ile), la leucine (leu), la tyrosine (tyr), la phénylalanine (phe), l'ornithine (orn), la lysine (lys), l'histidine (his) ainsi que la somme de ces acides aminés (AAT). Leur dosage a été effectué par chromatographie ionique (IEC) avec dérivation post colonne à la ninhydrine selon *Stein et Moore* [8] d'après une méthode déjà

décrite [9] pour le yoghourt nature, à quelques détails près:

- partie aliquote initiale de 5 g de fromage râpé (au lieu de 20 g pour le yoghourt);
- extraction des acides aminés libres effectuée sur une partie aliquote de 50 mg de poudre de fromage lyophilisé (au lieu de 1 g pour le yoghourt lyophilisé);
- pas d'ultrafiltration finale pour éliminer les protéines et polypeptides résiduels (il y en avait une pour le yoghourt).

Dosage des peptides

Le solde de la soln. susmentionnée contenant le WLN a été lyophilisé et stocké. 100 mg de ce lyophilisat ont ensuite été redissous dans 1 ml d'eau milli-Q et filtrés sur acrodisc de 0,45 µm de porosité. La séparation chromatographique des peptides a été effectuée à l'aide d'un *Spectra Physics SP8000B* dans les conditions suivantes: Volume injecté: 25 µl. Colonne de séparation: *Aquapore RP 300* (4,6 x 250 mm, 10 µm) de *Brownlee*, art. no. C03-10A. Eluant à 2 composants: A = soln. aqueuse d'acide trifluoroacétique à 5 mmol/l contenant 20% d'acétonitrile et B = acétonitrile pur (*Lichrosolv* de *Merck*).

Gradient:	Temps (min)	% de A	% de B
	0,0-0,1	90	10
	0,1-25,0	65	35

Température: 35°
Débit: 1,0 ml/min
Détection: à 210 nm

La fig. 2 présente un chromatogramme typique des séparations de peptides obtenues. Un seul

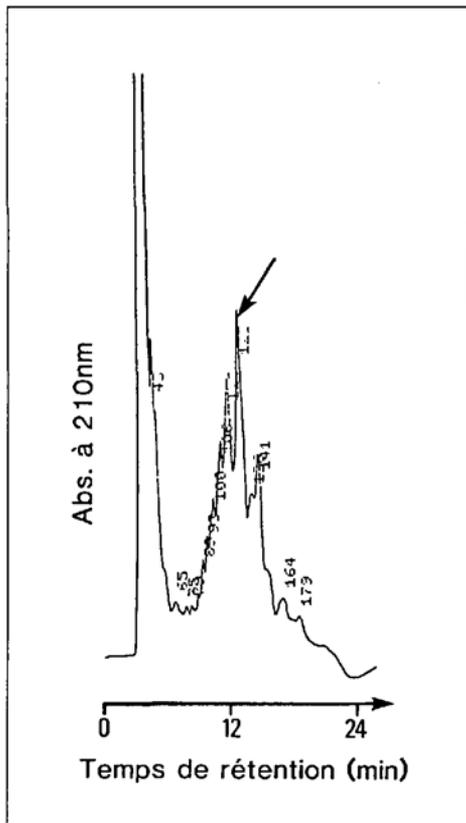


Fig. 2. Chromatogramme des peptides analysés par chromatographie liquide/liquide à hautes performances (HPLC avec détection à 210 nm). Seul le pic repéré par la flèche s'est révélé significatif lors de l'analyse statistique.

pic, indiqué par une flèche, s'est avéré significatif pour l'analyse statistique.

Dosage des acides gras volatils

Le dosage des acides gras volatils formique (C1), acétique (C2), propionique (C3), isobutyrique (i-C4) et n-butyrique (n-C4), isovalérique (i-C5), isocaproïque (i-C6) et n-caproïque (n-C6) a été effectué selon le Manuel suisse des denrées alimentaires [10]. Après entraînement à la vapeur d'eau à ébullition, la somme des acides gras volatils (AGVT) a été titrée avec une soln. d'hydroxyde de sodium jusqu'au point de virage de la phénolphaléine. La composition du mélange d'AGV a ensuite été déterminée par chromatographie gaz/liquide avec détection catharométrique.

Dosage de l'acide lactique

L'acide lactique (+)-L et (-)-D a été dosé par voie enzymatique [11].

Analyse d'autres composants volatils

Préparation des échantillons: Pour la préparation des échantillons destinés à l'analyse des composants volatils (extraction, concentration et injection) 2 différentes techniques ont été appliquées, soit:

- un piégeage sur de la poudre de graphite puis une désorption par four à micro-ondes (analyse de type headspace dynamique selon *Rektorik*, décrite sous a);
- un entraînement à la vapeur d'eau à température et pression réduites (analyse de type stripping au rotavapor, décrite sous b).

a) Analyse par piégeage sur de la poudre de graphite puis désorption/injection par four à micro-ondes en procédant comme suit:

A 20 g de fromage finement râpé dans un bûcher de 150 ml, ajouter 1 ml d'une soln. aqueuse de 3-chlorobutane-2-one [12] (pract., *Fluka* no. 23 965) à 50 µl/l comme standard interne, puis 49 ml d'eau bidistillée et 0,5 ml d'une soln. aqueuse d'hydroxyde de sodium (*Merck* no. 6498) à 5 mol/l. Homogénéiser pendant 1 min (mixer *PT 2000* de *Polymetron* sur position 3). Mesurer le pH et l'ajuster à 7,50±0,05 au moyen de la soln. de soude précitée. Attendre encore 1 min et contrôler la valeur finale du pH. Introduire l'échantillon ainsi préparé dans la cellule de l'équipement proposé à cet effet (13) pour charger de façon répétable et contrôlée les pièges de poudre de graphite (art. no 1-1010 de *Rektorik*, CH-1202 Genève) utilisés avec le four de désorption à micro-ondes (MWS-1 de *Rektorik*). Le mode opératoire détaillé pour ladite préparation des échantillons est indiqué dans un travail séparé [13].

b) Analyse par extraction au *Rotavapor*, réextraction à l'éther, concentration sur colonne *Dufton* et injection en mode split en procédant comme suit:

A 250 g de fromage finement râpé dans un bûcher de 1 l, ajouter 10 ml d'une soln. aqueuse de 3-chlorobutane-2-one [12] (pract., *Fluka* no. 23 965) à 100 µl/l comme standard interne, puis 240 ml d'eau bidistillée. Homogénéiser pendant 3 min (*Polymetron PT 2000* sur position 4) jusqu'à obtention d'une fine bouillie. Laisser reposer pendant une nuit dans un ballon rond de 2 l à col rodé, fermé.

Monter alors ce ballon sur un *Rotavapor* (type *EL* de *Büchi AG*, CH-9230 Flawil) équipé

d'un serpent-in-condenseur avec refroidissement en circuit fermé (agrégat réfrigérant type *HAAKE F3+K*). Entraîner ainsi tous les composants volatils à température réduite (60±1° = bain-marie) et pression réduite (trompe à eau: de 45 à 25 mbar en fin d'opération) pendant environ 1 h, jusqu'à cessation de toute distillation. Pendant cet entraînement, la température du condenseur monte spontanément de -12° à -5° environ pendant les 30 premières min. Elle est ensuite maintenue à +3° pendant les 30 dernières min pour éviter une perte d'arômes par piégeage sur le serpent-in. Recueillir le filtrat (env. 250 ml) dans un ballon maintenu à 0° dans un bain de glace (cf. descriptif de l'équipement dans un travail séparé [14]).

Filtrer le distillat sur filtre plissé (*Schleicher & Schüll* no. 595 1/2), alcaliniser jusqu'à pH = 11,5 par addition de carbonate de sodium en granulés (*Fluka* no. 71 350) pour éliminer les acides gras volatils (dosés parallèlement par une autre méthode, cf. ci-avant), qui masqueraient sinon une partie intéressante du chromatogramme. Extraire alors au diéthyléther (*Merck* no. 921) les composants neutres et alcalins du distillat aqueux, à raison de 1 x 50 ml puis 3 x 25 ml à l'aide d'un entonnoir à séparation selon *Squibb*, en agitant chaque fois pendant 60 s. Éliminer l'eau résiduelle soluble dans la phase org. par congélation à -26°.

Concentrer sous reflux à 37,5° à l'aide d'une colonne *Dufton* de 35 cm (env. 1,0 à 1,5 h) l'extrait org. ainsi obtenu jusqu'au volume final de 1 ml environ. Réduire encore une fois son volume jusqu'à 200 µl environ par évaporation à l'air libre dans un minivial jaugé, chauffé directement dans la main. Ce concentrat est à nouveau débarrassé de ses traces d'eau éventuelles par congélation à -26°, puis stocké à cette température dans un minivial étanche.

Séparation chromatographique: La séparation par chromatographie capillaire gaz/liquide a été effectuée dans les deux cas (a et b) à l'aide d'un chromatographe de *Perkin-Elmer* (*Sigma* 1) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) permettant une quantification comparative par intégration des pics obtenus, les taux d'extraction, les pertes ainsi que les facteurs de réponse au FID étant totalement inconnus.

Les conditions de cette séparation ont été les suivantes: Colonne: *DB-Wax* de *J & W* de 60 m, diamètre intérieur de 0,25 mm, film de 0,25 µm. Température de l'injecteur: 200°. Température du détecteur: 300°. Programmation: 13 min à 45° (a et b) [15], puis rampe de: 5°/min jusqu'à 220° (b) [15] ou: 10°/min jusqu'à 120°, 15°/min jusqu'à 220° (a) [15] et: 10 min à 220° (a et b) [15] pour purger la colonne. Gaz porteur: *He* à raison d'env. 0,7 ml/min à 45°; 1,5 bar (a et b) [15]. Rapport de split: 1 à 28 (a et b) [15].

Les figs. 3 et 4 montrent les chromatogrammes obtenus respectivement avec les 2 méthodes utilisées pour l'extraction, la concentration et l'injection des substances volatiles (arômes) analysées. Elles ont permis d'établir une liste de 44 pics utilisables pour la méthode d'analyse dite par headspace dynamique selon *Rektorik* et de 41 pics pour celle dite par entraînement à la vapeur d'eau au rotavapor.

N.B.: Lors de l'exécution de ce travail, la *FAM* ne disposait pas encore de l'équipement

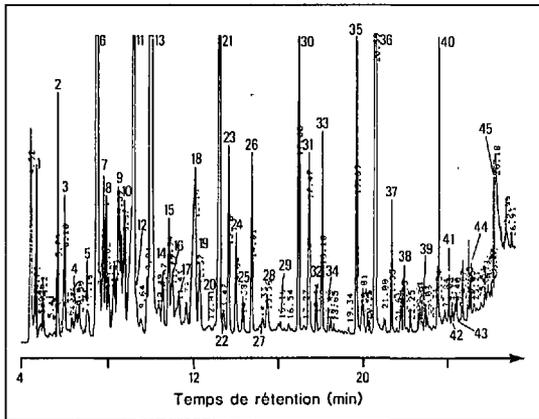


Fig. 3. Chromatogramme des composés volatils analysés par chromatographie gaz/liquide (GC avec détection par FID) selon la méthode dite de Rektorik (abrégée RE, cf. texte)

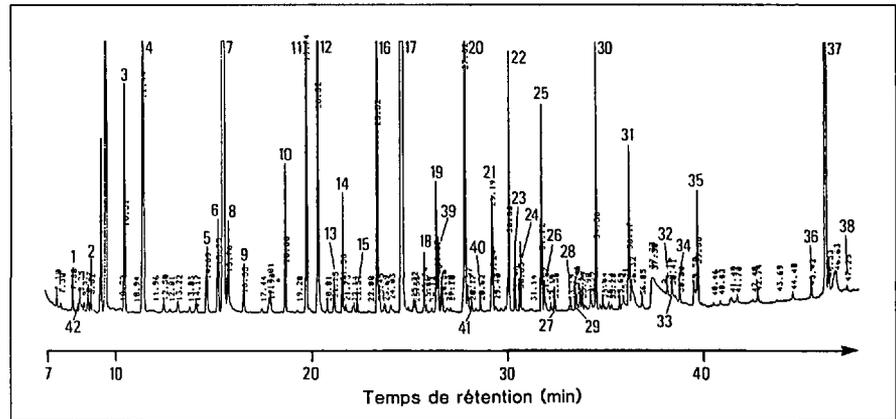


Fig. 4. Chromatogramme des composés volatils analysés par chromatographie gaz/liquide (GC avec de détection par FID) selon la méthode dite au Rotavapor (abrégée RO, cf. texte)

Tentative d'identification des composés volatils

Composé (ou régresseur) apparaissant dans:

No. du pic selon Rektorik (= RE) ou au Rotavapor (= RO)	Nom probable du composé volatil	les analyses de corrélation	les analyses de régress. lin. multiples	les analyses discriminantes
RE 01	hexane			
RE 02	octane			
RE 03	propanone			
RE 06	butane-2-one			
RE 07	2-méthylbutanal	protéolyse		
RE 08	3-méthylbutanal	protéolyse		
RE 09	éthanol	protéolyse		
RE 11	ester éthylique de l'acide propionique	protéolyse		
RE 13	pentane-2-one (et/ou pentanal)			
RE 17	4-méthylpentane-2-one			
RE 18	3-méthylpentane-2-one			
RE 21	ester éthylique de l'acide butyrique et/ou toluène		*	
RE 23	ester propylique de l'acide propionique			
RE 24	hexane-3-one			
RE 25	pentane-2,3-dione			*
RE 28	hexane-2-one (et/ou hexanal)			
RE 31	pentane-2-ol			*
RE 32	1,4-diméthylbenzène			
RE 33	1,3-diméthylbenzène			
RE 34	butane-1-ol			
RE 35 = RO 17 (?)	heptane-2-one (et/ou heptanal)	protéolyse	*	
RE 36 = RO 17 (?)	3-méthylbutane-1-ol	protéolyse		
RE 37	ester éthylique de l'acide caproïque		*	
RE 38	styrène			
RE 39	acétoïne			
RE 40	heptane-2-ol			
RE 41 = RO 25 (?)	hexane-1-ol			*
RE 44	nonanal (et/ou nonane-2-one)			

nécessaire pour identifier les pics obtenus avec le FID du GC utilisé (sigma 1 de Perkin-Elmer). Un essai d'identification de quelques pics obtenus avec ce GC-FID a néanmoins été tenté a posteriori en comparant ces derniers avec les pics obtenus avec un autre GC (5890 A Hewlett-Packard) acquis ultérieurement, équipé simultanément d'un FID et d'un détecteur à spectrométrie de masse (MSD type 5970). Une telle procédure comporte donc un certain risque d'erreur d'identification des composés analysés avec le premier GC-FID utilisé. Ce risque est d'autant plus grand que les pics comparés sont de taille faible et semblable, de temps de rétention très proche ou, à la limite, non résolus chromatographiquement.

Analyses microbiologiques

Après avoir rompu (et non découpé) le bloc échantillon pour éviter toute contamination accidentelle de la surface, 2 g de fromage ont été

prélevés à l'intérieur de la masse à l'aide d'un scalpel stérile et additionnés de 2 ml d'une soln. aqueuse de citrate de sodium (Merck no. 6448) à 200 g/l et de 16 ml d'une soln. d'eau peptonée (cf. composition sous [16]). Ce mélange a alors été homogénéisé pendant 2 min à l'aide d'un Stomacher 80. La suspension de fromage ainsi obtenue a été diluée (de 10⁻¹ à 10⁻⁶) avec de l'eau peptonée physiologique (cf. composition sous [17]) en fonction de sa teneur en microorganismes.

Germes étrangers

La détermination des germes étrangers (ou contaminants) a été effectuée sur le milieu de culture Sugar Free Agar (BBL 11 672) après une incubation de 3 jours à 30°. Les colonies minuscules (Pin Points) n'ont pas été prises en considération lors du comptage. Les résultats sont exprimés en unités formant des colonies par g de fromage (UFC/g).

Streptocoques du groupe D

La détermination de ces bactéries (entérocoques) a été effectuée sur le milieu de culture Kanamycine Aesculine Azide Agar (Oxid CM 481) après une incubation de 24 h à 38°. Les résultats sont également exprimés en UFC/g.

Mesure de la couleur

La couleur a été mesurée à 15±0,5° après un entreposage d'au moins 12 h à cette température tant des blocs de fromage à analyser que de l'appareil de mesure. Après avoir découpé ces blocs (cf. § Choix, prélèvement et traitement des échantillons) à mi-hauteur, parallèlement aux faces des meules d'origine, les déterminations de la couleur ont été effectuées en quadruple, soit en double sur chaque face générée par la coupe à mi-hauteur, en évitant soigneusement les trous. Cette mesure a été effectuée selon une technique déjà

Tab. 1. Classification des 50 meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude sur la base d'un examen gustatif (critères 'qualité' et 'typique')

Nombre (N), numéro et notes moyennes ^{a)} des meules classées selon les termes de:															
Normal (N = 14)			Amer (N = 13)			Oxydé (N = 5)			Impur (N = 10)			'Divers' (N = 8)			
No. meule	Note pour critères		No. meule	Note pour critères		No. meule	Note pour critères		No. meule	Note pour critères		No. meule	Note pour critères		
	Qualité	Typique		Qualité	Typique		Qualité	Typique		Qualité	Typique		Qualité	Typique	
101	3.5	3.8	113 ^{b)}	1.8	2.4	111	3.2	3.3	102	3.3	3.2	125	2.9	3.0	
103	3.8	3.5	115	3.0	2.8	133 ^{b)}	1.9	1.7	104	3.3	3.3	142	2.9	2.7	
114	3.4	3.4	121	2.9	3.3	152	2.9	3.1	105	2.7	3.1	143	2.6	2.9	
124	3.8	3.6	122	2.8	3.1	161	2.8	3.1	112	3.3	3.3	144	1.8	1.8	
132	3.6	3.4	123	3.3	2.9	194	2.2	2.3	134	2.9	3.1	145	2.6	2.7	
141	3.6	3.6	131	2.7	2.9				154	3.0	3.2	153	3.1	2.9	
155	3.4	3.4	135	2.6	2.7				171	3.0	3.5	164	2.5	2.8	
163	3.3	3.3	151	3.1	3.4				184	2.7	2.8	193	2.7	2.7	
165	3.7	3.5	162	2.5	2.9				185	2.7	2.8				
175 ^{b)}	3.9	3.9	172	2.5	2.8				192	1.9	2.4				
181	3.6	3.7	173	2.5	2.5										
183	3.5	3.4	174	2.9	2.6										
191	3.7	3.8	182	3.1	3.1										
195	3.6	3.4													

a) Moyenne des notes données par le jury de dégustation comprenant en général une vingtaine de personnes des 2 sexes, sur une échelle à 5 points (note 1 = minimum; note 5 = maximum).
 b) Défaut particulièrement marqué.

Tab. 2. Ouverture, structure et consistance des 50 meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude. \bar{x} = moyenne; s = écart-type; \bar{x} = médiane; Q sup., Q inf. = Quartile supérieur, resp. inférieur; Max., Min. = valeurs extrêmes; Asymétrie et kurtosis = déviations par rapport à la distribution normale: ns = non significatif; * = significatif à P = 0.95; ** = significatif à P = 0.99.
 Appréciation sensorielle selon un expert professionnel en taxation sur des échelles à 5 points: ouverture: 1 = grave défaut à 5 = sans défaut; structure/texture: 1 = pâte longue à 5 = pâte courte; consistance: 1 = pâte dure à 5 = pâte (molle).

Critère, considéré (note)	Paramètres statistiques calculés											
	Max.	$\bar{x} + s$	\bar{x}	$\bar{x} - s$	Min.	Q sup.	\bar{x}	Q inf.	$\bar{x} - \bar{x}$	s	Asymétrie	Kurtosis
Ouverture	5	3.6	2.4	1.2	1	3.0	2.0	1.0	+0.4	1.2	+0.504 (ns)	-0.607 (ns)
Structure	5	(3.7)	(3.0)	(2.3)	1	3.0	3.0	3.0	(0.0)	(0.7)	0.000 (ns)	+1.56*
Consistance	5	(3.6)	(2.9)	(2.2)	1	3.0	3.0	3.0	(-0.1)	(0.7)	+0.116 (ns)	+1.40*

décrite par Bosset et al. [18] dans le système tristimulus selon Hunter, où: L = luminance ou brillance (L = 0: noir mat; L = 100: blanc brillant); a = composante vert - rouge (a < 0: vert; a > 0: rouge); b = composante bleu - jaune (b < 0: bleu; b > 0: jaune).

Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques ont été effectuées à l'aide d'un pénétromètre construit au laboratoire pour les déterminations pénétrométriques et au moyen d'un instrument universel Instron (modèle de table type 1112) pour celles par compression (déformation et force à la rupture) selon une technique déjà décrite par Eberhard [19][20]. Toutes ces mesures ont également été effectuées à 15±0,5° après un entreposage d'au moins 12 h à cette température tant des blocs de fromage à analyser que des appareils de mesure. Dans les blocs susmentionnés, découpés à mi-hauteur pour la mesure de la couleur, ont été prélevés les échantillons destinés à l'Instron. Ces prélèvements ont été effectués juste avant l'analyse, dans la mesure du possible au centre des blocs ou dans

Tab. 3. Classification des 50 meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude selon le critère 'visuel' d'ouverture utilisé par l'USF pour le marché indigène

Nombre (N), numéro et note des meules classées d'après leur 'ouverture':				
Sans défaut = Note 5 (N = 3)	Défaut minime = Note 4 (N = 5)	Défaut léger = Note 3 (N = 14)	Défaut marqué = Note 2 (N = 14)	Défaut grave = Note 1 (N = 14)
102	103	101	105	111
115	154	104	121	112
132	164	113	123	114
	183	122	131	124
	185	125	134	133
		142	135	143
		145	141	144
		161	151	152
		163	165	153
		171	172	155
		175	173	162
		181	182	174
		184	194	192
		191	195	193

son voisinage immédiat, et en évitant les trous. L'axe des contraintes appliquées lors de toutes les déterminations (pénétrométrie et compression) a été choisi normal au plan de coupe à mi-hauteur.

Mesures pénétrométriques

Les mesures de la profondeur de pénétration (mm) dans l'échantillon ont été effectuées à l'aide d'une aiguille droite de 1 mm de diamètre dont l'extrémité est arrondie. La charge appliquée est de 64,5 g-force (= 0,63 N pendant 5 s). Cette détermination, qui ne nécessite que peu de temps et d'échantillon, permet de caractériser la dureté de la pâte. La profondeur de pénétration dépend néanmoins aussi de la résistance au cisaillement. Une élasticité élevée et un caractère peu cassant peuvent en effet donner de faibles valeurs pénétrométriques, donc indiquer une dureté apparente plus grande de la pâte. Ces mesures ont été effectuées 10 fois par bloc de fromage, soit 5 fois sur chaque face générée par la coupe à mi-hauteur.

Mesures avec l'Instron

Pour les déterminations avec l'Instron, des sondes de forme cylindrique (Ø = 11,8 mm, h = 15 mm) ont été prélevées sur les coupes à mi-hauteur susmentionnées. Toutes ces mesures ont été effectuées en triple.

Contrainte de compression à 33% de déformation

L'échantillon est d'abord comprimé (écrasé) de 5 mm, soit réduit d'un tiers de sa hauteur initiale de 15 mm. La force (en N) nécessaire, dite contrainte de compression à 33% de déformation caractérise l'élasticité de la pâte.

Déformation et force à la rupture

L'échantillon est comprimé (écrasé) ensuite jusqu'à sa rupture. La déformation, exprimée en % de la hauteur initiale (15 mm) de l'échantillon, est une mesure de la consistance (caractère cassant) de la pâte. La force maximale (en N) mesurée à la rupture dépend non seulement du caractère cassant susmentionné, mais encore de la dureté de la pâte. Cette force à la rupture correspond en fait à peu près à la sensation de dureté éprouvée lors de la mastication.

Analyse statistique

Une analyse statistique univariée des résultats permet de caractériser les profils de distribution des grandeurs chimiques, biochimiques, microbiologiques, rhéologiques et sensorielles étudiées. Ces profils sont définis par leur moyenne (\bar{x}), leur écart-type (s), leur médiane (\tilde{x}), leurs interquartiles (Q sup. et Q inf.), leurs valeurs extrêmes (max. et min.) ainsi que leurs déviations (asymétrie et kurtosis) par rapport aux distributions normales. Pour les distributions ne s'écartant que peu de la normalité, les valeurs de \bar{x} , s, $\bar{x}+s$, $\bar{x}-s$ et $\tilde{x}-\bar{x}$ formellement calculées sont indiquées en parenthèses dans les tab. 6-8, 11 et 12.

Resultats et discussion

Les résultats de cette étude sont présentés sous 2 angles différents:

- par composé ou composante du froma-

Tab. 4. Classification des 50 meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude d'après le critère tactile de pâte 'longue' ou 'courte'

Nombre (N), numéro et note meules classées d'après le critère de structure/textur:					
'pâte longue' ou 'pâte courte':					
Longue = Note 1 (N = 1)	Mi-longue = Note 2 (N = 7)	Normale = Note 3 (N = 34)	Mi-courte = Note 4 (N = 7)	Courte = Note 5 (N = 1)	
123	121	102	152	112	101
	144	102	154	131	
	145	104	155	133	
	172	105	162	143	
	173	111	163	153	
	183	113	164	161	
	194	114	171	165	
		115	174		
		122	175		
		124	181		
		125	182		
		132	184		
		134	185		
		135	191		
		141	192		
		142	193		
		151	195		

Tab. 5. Classification des 50 meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude d'après le critère tactile de pâte 'dure' ou 'molle'

Nombre (N), numéro et note des meules classées d'après le critère de 'consistance':					
'pâte dure' ou 'pâte molle/fine':					
Dure = Note 1 (N = 1)	Mi-dure = Note 2 (N = 10)	Normale = Note 3 (N = 33)	Mi-molle/fine = Note 4 (N = 5)	Molle/fine = Note 5 (N = 1)	
144	101	102	155	104	111
	122	103	161	114	
	123	105	163	125	
	133	112	164	153	
	152	113	165	181	
	154	115	171		
	162	121	173		
	172	124	174		
	185	131	175		
	193	132	182		
		134	183		
		135	184		
		141	191		
		142	192		
		143	194		
		145	195		
		151			

ge afin de déterminer leur courbe de distribution;

- par méthode analytique (instrumentale ou sensorielle) afin d'évaluer la valeur informative de chacune d'elle (cf. parties II [21] et III [22]).

Les résultats des analyses sensorielles gustatives ne sont pas rapportés ici. On se référera au rapport technique détaillé déjà cité [1]. Seule est indiquée la classification des meules selon les critères de qualité et de typique et à l'aide des qualificatifs de normal, amer, oxydé, impur et divers (tab. 1). Les tab. 2-5 contiennent les résultats

des examens sensoriels visuels (ouverture de la pâte) sur la base d'une photographie archivée et des examens sensoriels tactiles caractérisant également la texture et la structure de la pâte.

Viennent ensuite les tableaux des résultats des analyses instrumentales. Le tab. 6 regroupe les résultats des analyses chimiques de quelques composants principaux tels que eau, matière grasse (MG), chlorure de sodium (sel), fractions azotées (TN, WLN, NPN, ion ammonium), ainsi que de quelques amines biogènes (putrescine, histamine, cadavérine, tyramine et 2-

Tab. 6. Teneur en eau, en matière grasse (MG), en chlorure de sodium (NaCl), en diverses fractions azotées (TN, WLN, NPN, NH₃) et en amines (putrescine = put; histamine = hia; cadavérine = cad; tyramine = tya et 2-phényléthylamine = pea) des 50 meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude. \bar{x} = moyenne; s = écart-type; \tilde{x} = médiane; Q sup., Q inf. = Quartile supérieur, resp. inférieur; Max., Min. = valeurs extrêmes; Asymétrie et kurtosis = déviations par rapport à la distribution normale: ns = non significatif; * = significatif à P = 0.95; ** = significatif à P = 0.99.

Composant analysé	Paramètres statistiques calculés											
	Max.	$\bar{x} + s$	\bar{x}	$\bar{x} - s$	Min.	Q sup.	\tilde{x}	Q inf.	$\bar{x} - \tilde{x}$	s	Asymétrie	Kurtosis
Eau (g/kg)	381	369.3	362.1	354.8	348	365.0	362.5	357.0	-0.4	7.2	+0.296 (ns)	-0.108 (ns)
MG (g/kg)	335	326.2	314.8	303.3	286	322.0	317.0	307.0	-2.2	11.4	-0.640 (ns)	-0.195 (ns)
NaCl (mmol/kg)	108	92.4	79.9	67.4	45	86.0	81.0	74.0	-1.1	12.5	-0.378 (ns)	+0.699 (ns)
TN (mol/kg)	3.41	(3.250)	(3.149)	(3.049)	2.73	3.210	3.145	3.100	(0.004)	(0.101)	-0.846*	+4.82**
WLN (mol/kg)	0.92	(0.791)	(0.728)	(0.665)	0.58	0.760	0.710	0.690	(0.018)	(0.063)	+0.812*	+1.15 (ns)
NPN (mol/kg)	0.59	0.498	0.431	0.363	0.28	0.460	0.430	0.390	0.001	0.067	+0.274 (ns)	-0.136 (ns)
NH ₃ (mmol/kg)	83	64.3	51.6	38.9	21	58.0	51.0	45.0	0.6	12.7	+0.234 (ns)	+0.358 (ns)
put (mmol/kg)	0.2	ns	ns	ns	0.0	0.00	(0.00)	0.00	ns	ns	+2.56**	+6.14**
hia (mmol/kg)	1.4	ns	ns	ns	0.0	0.20	(0.10)	0.00	ns	ns	+2.35**	+4.85**
cad (mmol/kg)	0.2	ns	ns	ns	0.0	0.00	(0.00)	0.00	ns	ns	+2.73**	+6.21**
tya (mmol/kg)	4.5	ns	ns	ns	0.0	1.80	1.10	0.20	ns	ns	+1.01**	+0.403 (ns)
pea (mmol/kg)	1.2	ns	ns	ns	0.0	0.20	(0.00)	0.00	ns	ns	+2.35**	+4.69**

Tab. 7. Teneur en acides aminés libres (phosphosérine: pser, acide aspartique, thréonine, sérine, asparagine, acide glutamique, glutamine, proline, glycine, alanine, citrulline, acide α -aminobutyrique: α AB, valine, méthionine, isoleucine, leucine, tyrosine, phénylalanine, acide γ -aminobutyrique: γ AB, ornithine, lysine, histidine et arginine) des 50 meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude. \bar{x} = moyenne; s = écart-type; \tilde{x} = médiane; Q sup., Q inf. = Quartile supérieur, resp. inférieur; Max., Min. = valeurs extrêmes; Asymétrie et kurtosis = déviations par rapport à la distribution normale: ns = non significatif; * = significatif à P = 0.95; ** = significatif à P = 0.99.

Composant analysé	Paramètres statistiques calculés											
	Max.	$\bar{x} + s$	\bar{x}	$\bar{x} - s$	Min.	Q sup.	\tilde{x}	Q inf.	$\bar{x} - \tilde{x}$	s	Asymétrie	Kurtosis
pser (mmol/kg)	15.2	(8.50)	(5.46)	(2.43)	1.3	7.22	4.90	3.26	(0.56)	(3.03)	+1.26**	+1.92**
asp (mmol/kg)	4.2	ns	ns	ns	0.0	1.43	0.69	0.00	ns	ns	+1.15**	+0.757 (ns)
thr (mmol/kg)	10.7	(7.14)	(5.22)	(3.29)	0.9	6.09	5.04	4.19	(0.18)	(1.93)	+0.317**	+0.471 (ns)
ser (mmol/kg)	15.1	(6.54)	(4.34)	(2.15)	1.3	5.00	3.90	3.43	(0.44)	(2.19)	+2.53**	+9.67**
asn (mmol/kg)	4.1	ns	ns	ns	0.0	0.00	0.00	0.00	ns	ns	+3.92**	+16.4**
glu (mmol/kg)	55.5	(35.94)	(26.91)	(17.88)	8.6	32.38	25.20	21.36	(1.71)	(9.03)	+0.760*	+1.15 (ns)
gln (mmol/kg)	5.9	ns	(1.89)	ns	0.0	2.30	1.83	1.18	(0.06)	ns	+1.02	+1.64*
pro (mmol/kg)	39.6	(24.43)	(17.80)	(11.17)	2.4	20.93	17.36	14.30	(0.44)	(6.63)	+0.504 (ns)	+1.56*
gly (mmol/kg)	10.1	7.19	5.30	3.41	1.2	6.31	5.04	4.04	0.26	1.89	+0.494 (ns)	-0.007 (ns)
ala (mmol/kg)	14.7	(10.01)	(7.94)	(5.87)	2.9	8.99	7.76	6.96	(0.19)	(2.07)	+0.305 (ns)	+1.30*
cit (mmol/kg)	6.9	(4.29)	(2.88)	(1.46)	0.0	3.43	2.61	1.86	(0.27)	(1.41)	+0.749*	+0.291 (ns)
α AB (mmol/kg)	2.6	ns	ns	ns	0.0	0.00	0.00	0.00	ns	ns	+1.97**	+2.73**
val (mmol/kg)	24.3	17.11	13.30	9.49	4.7	15.19	13.18	11.05	0.12	3.81	+0.383 (ns)	+0.654 (ns)
met (mmol/kg)	6.0	4.54	3.45	2.37	1.2	4.08	3.41	2.74	0.05	1.08	+0.275 (ns)	-0.061 (ns)
ile (mmol/kg)	12.5	(7.81)	(5.48)	(3.15)	1.5	6.32	5.22	3.97	(0.27)	(2.33)	+1.13**	+1.53**
leu (mmol/kg)	38.4	29.36	24.19	19.03	11.4	26.83	23.56	21.46	0.64	5.17	+0.055 (ns)	+0.663 (ns)
tyr (mmol/kg)	5.5	(4.04)	(2.36)	(0.68)	0.0	3.82	2.23	0.95	(0.13)	(1.68)	+0.131 (ns)	-1.13 (ns)
phe (mmol/kg)	13.0	10.61	8.70	6.79	4.5	9.88	8.43	7.29	0.27	1.91	+0.357 (ns)	-0.232 (ns)
γ AB (mmol/kg)	1.6	ns	ns	ns	0.0	0.00	0.00	0.00	ns	ns	+2.01**	+2.79**
orn (mmol/kg)	9.6	7.64	6.02	4.39	2.6	6.93	5.98	5.15	0.04	1.63	-0.045 (ns)	-0.193 (ns)
lys (mmol/kg)	32.1	(21.23)	(15.93)	(10.64)	5.0	18.45	14.97	13.30	(0.96)	(5.30)	+0.715*	+1.02 (ns)
his (mmol/kg)	8.2	(4.58)	(3.09)	(1.60)	0.9	3.78	2.83	2.21	(0.27)	(1.49)	+1.31**	+2.06**
arg (mmol/kg)	1.9	ns	ns	ns	0.0	0.19	0.00	0.00	ns	ns	+2.25**	+5.79**
Total (AAT) (g/kg)	3.84	2.759	2.166	1.572	0.90	2.408	2.099	1.866	0.067	0.594	+0.404 (ns)	+0.683 (ns)

Tab. 8. Teneur en acides gras volatils (AGV) et en acide lactique des 50 meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude. \bar{x} = moyenne; s = écart-type; \tilde{x} = médiane; Q sup., Q inf. = Quartile supérieur, resp. inférieur; Max., Min. = valeurs extrêmes; Asymétrie et kurtosis = déviations par rapport à la distribution normale: ns = non significatif; * = significatif à P = 0.95; ** = significatif à P = 0.99.

Acide analysé (mmol/kg)	Paramètres statistiques calculés											
	Max.	$\bar{x} + s$	\bar{x}	$\bar{x} - s$	Min.	Q sup.	\tilde{x}	Q inf.	$\bar{x} - \tilde{x}$	s	Asymétrie	Kurtosis
Formique (C ₁)	3	ns	ns	ns	0	1.3	0.6	0.3	ns	ns	+1.06**	+0.437 (ns)
Acétique (C ₂)	56	49.4	42.5	35.6	27	46.8	43.1	37.7	-0.6	6.9	-0.184 (ns)	-0.557 (ns)
Propionique (C ₃)	107	87.0	70.4	53.8	22	80.1	72.1	57.1	-1.7	16.6	-0.071 (ns)	+0.198 (ns)
n-Butyrique (n-C ₄)	6	ns	ns	ns	0	0.9	0.7	0.5	ns	ns	+4.34**	+21.0**
i-Valérique (i-C ₅)	1	ns	ns	ns	0	0.2	0.1	0.1	ns	ns	+2.79**	+9.97**
Caproïque (n-C ₆)	1	ns	ns	ns	0	0.3	0.2	0.2	ns	ns	+2.39**	+7.77**
AGVT (= total)	152	134.1	115.2	96.2	55	128.5	113.6	102.5	+1.6	18.9	-0.386 (ns)	+0.560 (ns)
Lactique	110	62.4	39.1	15.9	3	53.8	36.9	25.8	+2.2	23.3	+0.566 (ns)	+0.386 (ns)
Lactique L (+)	53	(26.5)	(15.5)	(4.5)	1	22.5	14.5	6.5	(+1.0)	(11.0)	+0.823*	+0.863 (ns)
Lactique D (-)	69	(38.9)	(23.6)	(8.4)	1	28.4	22.8	12.8	(+0.9)	(15.2)	+1.02**	+1.32*

Tab. 9. Teneur en quelques composants volatils des 50 meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude (unité arbitraire). Moyenne de 3 déterminations effectuées selon la méthode de 'headspace' dynamique d'après Rektorik (RE).

No pic (RE)	Max.	Min.	Q sup.	\tilde{x}	Q inf.	No. pic (RE)	Max.	Min.	Q sup.	\tilde{x}	Q inf.
1	5.74	0.27	2.44	1.69	0.73	24	0.25	0.01	0.09	0.05	0.03
2	1.52	0.07	0.59	0.38	0.23	25	0.58	0.07	0.26	0.17	0.13
3	2.64	0.26	1.02	0.66	0.49	26	0.46	0.01	0.15	0.07	0.03
4	0.56	0.16	0.34	0.30	0.24	27	0.13	0.00	0.05	0.03	0.00
5	0.93	0.18	0.60	0.45	0.34	28	0.48	0.11	0.27	0.20	0.17
6	16.16	1.84	6.68	4.78	3.49	29	0.36	0.03	0.15	0.10	0.07
7	2.50	0.35	1.11	0.91	0.71	30	5.66	1.99	4.33	3.88	3.15
8	0.64	0.00	0.37	0.24	0.16	31	2.48	0.14	0.84	0.50	0.32
9	1.07	0.12	0.52	0.44	0.34	32	0.13	0.02	0.07	0.05	0.03
10	0.97	0.41	0.80	0.64	0.54	33	0.57	0.05	0.16	0.11	0.08
11	4.97	0.87	3.75	3.07	2.46	34	0.94	0.05	0.17	0.11	0.07
12	6.01	0.00	0.89	0.23	0.01	35	1.48	0.41	1.02	0.91	0.76
13	27.62	1.39	7.91	5.43	3.37	36	5.93	0.88	3.71	2.72	2.27
14	0.16	0.02	0.10	0.07	0.04	37	0.45	0.02	0.13	0.08	0.06
15	0.29	0.00	0.08	0.04	0.02	38	0.18	0.03	0.12	0.07	0.05
16	0.73	0.11	0.33	0.23	0.20	39	0.33	0.04	0.18	0.11	0.08
17	0.37	0.06	0.20	0.17	0.11	40	0.70	0.01	0.29	0.10	0.05
18	0.79	0.20	0.42	0.33	0.28	41	0.53	0.00	0.16	0.11	0.07
19	0.29	0.01	0.10	0.07	0.04	42	0.15	0.02	0.05	0.04	0.03
20	4.37	0.00	0.16	0.09	0.05	43	0.22	0.03	0.11	0.07	0.05
21	2.96	0.63	1.97	1.68	1.52	44	2.18	0.06	0.87	0.36	0.13
22	0.76	0.07	0.27	0.24	0.15	45	1.79	0.00	0.33	0.20	0.12
23	1.07	0.16	0.59	0.37	0.26						

phényléthylamine). Le tab. 7 indique les résultats des dosages des acides aminés libres (AAL). Le tab. 8 présente ceux des acides gras volatils (AGV) et de l'acide lactique. Les tab. 9 et 10 montrent les teneurs en composés volatils obtenus respectivement selon les méthodes d'analyse par headspace dynamique d'après Rektorik (abrégée RE) et par stripping au rotavapor (abrégée RO). Le tab. 11 donne les résultats des déterminations microbio-

logiques. Le tab. 12 fait apparaître les résultats des mesures rhéologiques et de la couleur de la pâte des 50 meules considérées.

Conclusion

La première partie de ce travail publié en 3 volets est essentiellement descriptive. Elle illustre quelques-unes des méthodes

utilisées, parfois même développées à la FAM, dans les domaines de la chimie, de la biochimie, de la chimie-physique, de la microbiologie et de l'analyse sensorielle. Elle permet également de définir les profils des distributions des principaux critères utilisés pour caractériser un fromage, l'emmental en l'occurrence, lors de sa taxation.

Sur le plan de l'analyse instrumentale, on doit néanmoins mentionner que certain-

nes des méthodes de dosage susmentionnées ont entre-temps été modifiées et perfectionnées. Tel est le cas de l'analyse des arômes volatils, qui a été considérablement améliorée grâce à l'acquisition, entre-temps, d'un chromatographe en phase gazeuse disposant non seulement d'un détecteur à ionisation de flamme, mais encore d'un spectromètre de masse (GC-FID+MS). Un tel équipement permet en effet d'effectuer des analyses non seulement quantitatives mais aussi qualitatives, donc une identification des composés volatils extraits des fromages. Une seconde amélioration notable apportée à cet analyseur est l'emploi d'un système de préparation des échantillons de type *Purge* and

Trap. Ce système permet d'effectuer des analyses dynamiques d'espace de tête en une seule étape, avec une sensibilité et une répétabilité bien meilleures et des limites de détection beaucoup plus basses que celles que garantissent les systèmes selon *Rektorik* (RE) et au *Rotavapor* (RO).

Une des conséquences pratiques de cette situation est que certaines substances correspondant aux pics les plus significatifs (régresseurs) des analyses statistiques multivariées (cf. parties II [21] et III [22]) n'ont pu être identifiées dès le début du travail. Une tentative d'identification des substances clés a été effectuée a posteriori à l'aide du GC-MS susmentionné, en cherchant à reproduire des conditions d'analy-

se aussi comparables que possible à celles d'origine. Un tel procédé n'est pas usuel, et surtout n'est pas exempt de risques quant à l'interprétation des chromatogrammes d'origine obtenus avec le détecteur de type FID. Ces risques sont d'autant plus grands que les pics comparés sont de taille faible et semblable, de temps de rétention très proche ou, à la limite, non résolus chromatographiquement.

Cette remarque d'ordre analytique est également valable pour d'autres dosages tels que celui des amines biogènes et surtout celui des peptides (notamment amers), dosages qui ont aussi été améliorés entre-temps par l'introduction de nouvelles méthodes par RP-HPLC. L'ensemble de

Tab. 10. Teneur en quelques composants volatils des 50 meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude (unité arbitraire). Moyenne de 2 déterminations effectuées selon la méthode au *Rotavapor* (RO: entraînement à la vapeur d'eau).

No. pic (RO)	Max.	Min.	Q sup.	\tilde{x}	Q inf.	No. pic (RO)	Max.	Min.	Q sup.	\tilde{x}	Q inf.
1 ^{a)}	0.29	0.09	0.22	0.19	0.15	22	10.41	0.48	3.79	2.39	1.40
2	0.21	0.03	0.11	0.10	0.08	23	0.88	0.09	0.28	0.22	0.15
3	4.29	0.16	1.15	0.81	0.44	24	1.86	0.18	0.93	0.61	0.42
4	4.60	0.59	2.41	1.63	1.38	25	1.44	0.35	1.01	0.87	0.74
5	14.50	0.05	0.60	0.26	0.14	26	0.69	0.07	0.18	0.15	0.11
6	1.73	0.12	0.91	0.67	0.44	27	1.00	0.04	0.22	0.14	0.10
7	32.17	1.99	7.48	6.16	3.91	28	1.56	0.06	0.31	0.18	0.11
8	1.20	0.00	0.33	0.26	0.14	29	0.74	0.00	0.11	0.08	0.05
9	0.98	0.08	0.31	0.22	0.15	30	2.30	0.03	0.35	0.21	0.14
10	0.84	0.14	0.52	0.35	0.23	31	2.17	0.25	0.91	0.74	0.51
11 ^{a)}		7.50	0.05	2.34	1.48	0.58	32	2.75	0.14	0.60	0.45
0.30											
12	5.75	0.36	1.71	0.98	0.63	33	1.33	0.01	0.25	0.19	0.10
13	0.32	0.05	0.18	0.14	0.11	34	0.56	0.00	0.22	0.17	0.12
14	3.70	0.11	0.64	0.42	0.21	35	4.48	0.28	0.66	0.52	0.39
15	0.45	0.01	0.14	0.09	0.06	36	1.53	0.09	0.35	0.24	0.17
16	2.75	0.65	2.01	1.72	1.36	37 ^{a)}	82.60	20.1	53.2	41.6	29.9
17	25.00	1.43	13.05	10.49	6.61	38	2.61	0.03	0.31	0.18	0.09
18	1.73	0.06	0.40	0.18	0.14	39	2.06	0.11	0.32	0.27	0.23
19	0.80	0.15	0.37	0.31	0.27	40	1.07	0.01	0.22	0.10	0.05
20 ^{a)}	13.20	1.99	7.60	5.42	3.92	41	0.38	0.01	0.04	0.03	0.02
21	1.69	0.25	0.64	0.53	0.41	42	4.41	0.02	0.18	0.12	0.08

^{a)} Standard internes.

Tab. 11. Détermination des germes étrangers (NGE) et des streptocoques du groupe D ('ent') des 50 meules d'emmental sélectionnées pour cette étude. \bar{x} = moyenne; s = écart-type; \tilde{x} = médiane; Q sup., Q inf. = Quartile supérieur, resp. inférieur; Max., Min. = valeurs extrêmes; Asymétrie et kurtosis = déviations par rapport à la distribution normale: ns = non significatif; * = significatif à P = 0.95; ** = significatif à P = 0.99.

Bactéries (UFC/g)	Paramètres statistiques calculés											
	Max.	$\bar{x} + s$	\bar{x}	$\bar{x} - s$	Min.	Q sup.	\tilde{x}	Q inf.	$\bar{x} - \tilde{x}$	s	Asymétrie	Kurtosis
Germes étrangers	2 300	ns	ns	ns	5	70	20	10	ns	ns	-	-
En log ₁₀	3.36	ns	ns	ns	0.70	1.85	1.30	1.00	ns	ns	+0.779*	+0.775
Streptocoques												
du groupe D	34·10 ⁶	ns	ns	ns	40	2.4 · 10 ⁶	0.6 · 10 ⁶	0.1 · 10 ⁶	ns	ns	-	-
En log ₁₀	7.53	ns	ns	ns	1.6	6.38	5.78	5.04	ns	ns	-1.25**	+1.56*

Tab. 12. Résultats de diverses mesures rhéologiques et de la couleur (L, a, b, selon Hunter) des meules d'Emmental sélectionnées pour cette étude. \bar{x} = moyenne; s = écart-type; \tilde{x} = médiane; Q sup., Q inf. = Quartile supérieur, resp. inférieur; Max., Min. = valeurs extrêmes; Asymétrie et kurtosis = déviations par rapport à la distribution normale: ns = non significatif; * = significatif à P = 0.95; ** = significatif à P = 0.99.

Grandeur mesurée	Paramètres statistiques calculés											
	Max.	$\bar{x} + s$	\bar{x}	$\bar{x} - s$	Min.	Q sup.	\tilde{x}	Q inf.	$\bar{x} - \tilde{x}$	s	Asymétrie	Kurtosis
Pénétrométrie [mm]	14.7	12.79	11.14	9.49	7.8	12.10	11.15	9.70	-0.01	1.65	+0.256 (ns)	-0.669 (ns)
Déformation à la rupture [%]	73	70.2	65.3	60.4	54	69.3	66.3	60.7	-1.0	4.9	-0.403 (ns)	-0.855 (ns)
Force (N) à la rupture	72	52.8	40.4	28.0	18	46.0	40.1	30.7	0.3	12.4	+0.572 (ns)	-0.126 (ns)
Force (N) à 33% de la compression	16.1	12.84	10.57	8.30	6.5	11.70	10.40	9.00	0.17	2.27	+0.359 (ns)	-0.457 (ns)
L (---)	70.6	68.22	65.99	63.77	61.9	67.50	66.30	64.20	-0.31	2.22	-0.102 (ns)	-1.03 (ns)
a (---)	-0.3	(-2.12)	(-2.76)	(-3.41)	-4.0	-2.70	-2.90	-3.10	(0.14)	(0.65)	+1.81**	+3.88**
c(---)	21.8	20.72	19.71	18.69	17.3	20.30	19.75	19.00	-0.04	1.01	-0.273 (ns)	-0.552 (ns)

ces développements analytiques a d'ailleurs fait l'objet d'une récente publication [23]. Tout travail pluridisciplinaire de ce genre implique *ipso facto* un compromis entre le degré de développement des diverses méthodes de dosage utilisées, chacune sujette à perfectionnement, et la nécessité de les appliquer concrètement – à un moment donné – à une étude à caractère essentiellement technologique. En dépit de telles limites, la présente étude pluridisciplinaire permet de tirer maintes informations et conclusions utiles pour la pratique fromagère qui feront l'objet de la suite de ce travail (parties II [21] et III [22]).

La gratitude des auteurs s'adresse à toutes les collaboratrices et à tous les collaborateurs de la FAM qui ont participé à ce travail, en particulier à Mmes H. Batt, M.-L. Geisinger, F. Giabani, N. von Wartburg, A.-M. Weber et MM. U. Bütikofer, R. Gauch, B. Nick, P. Rüst et G.J. Steiger. Elle va également à l'Union suisse du commerce de fromage SA à Berne pour son aimable assistance technique ainsi que pour la mise à disposition, à titre gracieux, de tous les échantillons utilisés.

Reçu le 11 septembre 1992

- [1] J.O. Bosset, U. Bütikofer, M. Collomb, P. Eberhard, M. Grand, P. Lavanchy, B. Nick, P. Rüst, E. Kaufmann, U. Kreuter, Application de méthodes d'analyse statistique univariée et multivariée à l'étude parallèle de critères chimiques, biochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensoriels du fromage d'emmental au moment de sa taxation. Information-FAM, juillet 1992/248 W, Station de recherches laitières, CH-3097 Liebefeld Berne, 1992.
- [2] Schweiz. Lebensmittelbuch, 2. Band, 5. Aufl., Methode 5/02, Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern, 1970.
- [3] Schweiz. Lebensmittelbuch, 2. Band, 5. Aufl., Methode 5/03, Eidg. Drucksachen-

- und Materialzentrale, Bern, 1970.
- [4] Norme FIL/IDF 88: 1979. Fromages et fromages fondus – Détermination de la teneur en chlorures. Méthode par titrage potentiométrique.
- [5] M. Collomb, M. Spahni, G. Steiger, Dosage de la teneur en azote selon Kjeldahl de produits laitiers et de certaines fractions azotées à l'aide d'un système automatisé, *Trav. Chim. Aliment. Hyg.* **1990**, *81*, 499.
- [6] G. Mrowetz, Kolorimetrische Bestimmung des Ammoniumgehaltes von Käsen, *Milchwissenschaft* **1979**, *34*, 593.
- [7] P. Lavanchy, Ch. Bühlmann, G. Steiger, Détermination des amines biogènes de quelques fromages fabriqués en Suisse, *Schweiz. Milch. Forsch.* **1985**, *14*, 3.
- [8] S. Moore, W.H. Stein, Chromatography of amino acids on sulfonated polystyrene resins, *J. Biol. Chem.* **1951**, *192*, 663.
- [9] J.O. Bosset, N. Daget, C. Desarzens, A. Dieffenbacher, E. Flückiger, P. Lavanchy, B. Nick, J.-P. Pauchard, E. Tagliaferri, Influence de la translucidité et de la perméabilité aux gaz de différents matériaux d'emballage sur la qualité du yoghourt nature en cours de stockage, *Lebensm.-Wiss.-Technol.* **1989**, *19*, 104.
- [10] Schweiz. Lebensmittelbuch, 2. Band, 5. Aufl., Methode 5/15, Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern, 1970.
- [11] Ch. Steffen, Konzentration und Konfiguration der Milchsäure im reifenden Emmentalerkäse, Diss. Nr. 4630, ETH Zürich, 1971.
- [12] Ce composé, utilisé initialement comme standard interne, s'est révélé instable en milieu alcalin et a été abandonné par la suite.
- [13] J.O. Bosset, R. Gauch, Einfache Proben-vorbereitung zur quantitativen Multiple Headspace- Bestimmung flüchtiger Komponenten mit Hilfe von Adsorptionspatronen, *J. Chromatogr.* **1988**, *456*, 417.
- [14] R. Imhof, J.O. Bosset, Einfache quantitative photometrische Bestimmung von Gesamt-Carbonylkomponenten in biologischen Medien, *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **1989**, *88*, 409.
- [15] a) se rapporte à la technique de préparation des échantillons par piégeage/désorption

- selon *Rektorik*; b) à celle recourant à un *Rotavapor*.
- [16] Composition de l'eau peptonée: solution aqueuse stérilisée contenant 5 g de chlorure de sodium et 10 g de peptones de caséine (*Merck* no. 7213) par l (pH ajusté à 7,0).
- [17] Composition de l'eau peptonée physiologique: solution aqueuse stérilisée contenant 8 g de chlorure de sodium et 1 g de peptones de caséine (*Merck* no. 7213) par l.
- [18] J.O. Bosset, M. Rüegg, B. Blanc, La couleur du fromage et sa mesure: essai de détermination par photométrie de réflexion, *Schweiz. Milch. Forsch.* **1977**, *6*, 1.
- [19] P. Eberhard, Rheologische Eigenschaften ausgewählter Käsesorten. I. Emmentalerkäse, *Schweiz. Milch. Forsch.* **1985**, *14*, 3.
- [20] P. Eberhard, Rheologische Eigenschaften ausgewählter Käsesorten, Diss. Nr. 7836, ETH Zürich, 1985.
- [21] J.O. Bosset, M. Collomb, P. Eberhard, M. Grand, P. Lavanchy, E. Kaufmann, U. Kreuter, Application de méthodes d'analyse statistique univariée et multivariée à l'étude parallèle de critères chimiques, biochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensoriels du fromage d'emmental au moment de sa taxation. Partie II: Analyse de corrélation, *Lebensm.-Technol.*, sous presse.
- [22] J.O. Bosset, M. Collomb, P. Eberhard, M. Grand, P. Lavanchy, E. Kaufmann, U. Kreuter, Application de méthodes d'analyse statistique univariée et multivariée à l'étude parallèle de critères chimiques, biochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensoriels du fromage d'emmental au moment de sa taxation. Partie III: Analyse de régression linéaire multiple et analyse discriminante, *Lebensm.-Technol.*, sous presse.
- [23] a) J.O. Bosset, P. Lavanchy, La recherche sur les arômes à la Station de recherches laitières: base, développement et objectifs. *Trav. Chim. Aliment. Hyg.* **1991**, *82*, 199; b) J.O. Bosset, P. Lavanchy, Aromaforschung an der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Milchwirtschaft: Rückschau, Tendenzen und Ausblick, *Lebensm.-Technol.* **1991**, *24*, 190.