



Université de
Bourgogne



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

THESE DE DOCTORAT en Co-tutelle

Sciences de l'alimentation

Etablissement National d'Enseignement
Supérieur Agronomique de Dijon

UMR Arômes INRA/Enesad
FRANCE

Ciencia y tecnologia de los alimentos

Departamento de Tecnologia de los
Alimentos

Universidad Politécnica de Valencia
ESPAGNE

Présentée et soutenue publiquement par

Jordi BALLESTER

Le 21 septembre 2004

**Mise en évidence d'un espace sensoriel et
caractérisation des marqueurs relatifs à l'arôme
des vins issus du cépage Chardonnay**

Devant le jury composé de :

M. J. CACHO

M. D. DUBOURDIEU

M. J.L. ALEIXANDRE

Mme. D. VALENTIN

Mme. A. CHIRALT

M. P.X. ETIEVANT

Y. LE FUR

Facultad de Ciencias, Zaragoza

Université, Bordeaux

Universitat Politècnica, València

Université de Bourgogne, Dijon

Universidad Politecnica, Valencia

UMRA Dijon

UMRA Dijon

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Co-directeur

Co-directeur

Co-directeur

... a les meues famílies,
per tonellades d'amor i de
paciència...

REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche ont été effectués au sein de l'UMR Arômes INRA/ENESAD (Dijon). Je tiens à remercier Patrick Etiévant et Aline Olsson, respectivement responsables du laboratoire de recherche sur les arômes (INRA) et du laboratoire de biochimie alimentaire (ENESAD) au début de cette étude, de m'avoir accueilli dans leurs unités respectives.

Je remercie également Patrick Etiévant et Amparo Chiralt-Boix d'avoir accepté de diriger cette thèse en cotutelle, ainsi que Yves Le Fur, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour l'encadrement de mes travaux de recherche.

Cette thèse a été soutenue financièrement par la société Lallemand et le Conseil Régional de Bourgogne. Qu'ils en soient remerciés. Ces remerciements vont particulièrement à Laurent Dulau et Anne Julien-Ortiz, de la société Lallemand, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail de recherches et pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie tout particulièrement Catherine Dacremont et Jean Marie Meunier pour leur soutien, leur aide précieuse et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je remercie aussi les autres membres de mon comité de thèse : David Chassagne, Luigi Moio, Guy Albagnac, pour la qualité de leurs conseils et de leur encadrement.

Toute ma reconnaissance à Elisabeth Guichard, Dominique Langlois, Jean-Luc Le Queré, Etienne Semon et Sophie Nicklaus, de l'UMRA INRA/ENESAD, pour leur contribution à ce travail et leurs précieux conseils.

Que monsieur Laurent Arnould, président du concours Chardonnay du Monde®, soit remercié pour sa contribution à la constitution du jury d'experts et pour ses précieux renseignements.

Je suis très honoré que Denis Dubourdieu et Juan Cacho-Palomar aient accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Dominique Valentin et José Luis Aleixandre-Benavent pour leur participation à ce jury.

Je remercie sincèrement Jean Blanquet, Claire Chabanet et Dominique Bertrand pour leur importante contribution lors des analyses statistiques.

Je tiens à remercier Chantal Hory pour son aide précieuse et sa sympathie. Un grand merci à Céline et Gaëlle pour leur aide pendant l'étape de rédaction et leur gentillesse.

Un grand merci à ma famille pour ses encouragements continus et son soutien infaillible durant toutes ces années.

Merci aux étudiants qui ont participé tout au long de ce travail : Vincenzo Mercurio, Delphine Place et Mathieu Candelon, pour la qualité de leur travail et leur sympathie.

Enfin, je n'oublie pas l'ensemble des participants aux différents panels d'analyse sensorielle, sans qui ce travail n'aurait pas abouti. Qu'ils soient remerciés pour leur enthousiasme et leur disponibilité.

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste d'abréviations

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| Chapitre 1. Le concept sensoriel associé aux vins de Chardonnay | 3 |
| 1. Etude bibliographique..... | 3 |
| 1 .1. Description du cépage Chardonnay | 3 |
| 1 .2. Universalité et diversité des vins produits à partir du cépage Chardonnay..... | 4 |
| 1 .2.1. Importance du cépage Chardonnay dans la viticulture mondiale | 4 |
| 1 .2.2. Diversité de terroirs, de pratiques et de styles..... | 6 |
| 1 .3. Existence d'une image sensorielle associée aux vins de Chardonnay | 8 |
| 1 .3.1. Une définition pour la typicité..... | 9 |
| 1 .3.2. La théorie de Rosch..... | 11 |
| 1 .3.3. Origine et goût dans le secteur agroalimentaire | 12 |
| 1 .3.4. Spécificité d'origine et spécificité sensorielle : la notion d'espace sensoriel propre..... | 14 |
| a) L'importance d'un jugement sensoriel | 14 |
| b) Qui est en mesure d'apporter un tel jugement ?..... | 16 |
| c) Méthodologies de l'évaluation sensorielle de la typicité | 18 |
| 1 .4. Applications à l'étude des vins issus du cépage Chardonnay | 21 |
| 2. Matériels et méthodes..... | 22 |
| 2 .1. Mise en évidence d'un espace sensoriel propre aux vins issus du cépage Chardonnay | 22 |
| 2 .1.1. Nature des vins..... | 22 |
| 2 .1.2. Le panel d'experts..... | 24 |
| 2 .1.3. Méthodologies sensorielles..... | 24 |
| 2 .1.4. Analyses statistiques | 26 |
| 2 .2. Evaluation de la similarité perceptive par un panel de novices | 27 |
| 2 .2.1. Les vins..... | 27 |
| 2 .2.2. Le jury | 27 |
| 2 .2.3. Méthodologie sensorielle | 27 |
| 2 .2.4. Analyses statistiques | 28 |
| 3. Résultats et discussions | 29 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3 .1. | Mise en évidence d'un espace sensoriel propre aux vins issus du cépage | |
| | Chardonnay | 29 |
| 3 .1.1. | Vérification du consensus entre les experts | 30 |
| 3 .1.2. | Répartition des vins sur l'échelle de notation..... | 34 |
| 3 .2. | Evaluation de la similarité perceptive par un panel de novices | 45 |
| 3 .2.1. | Choix du sous-ensemble de vins destiné à l'évaluation de la similarité perceptive | 45 |
| 3 .2.2. | L'espace de similitude généré par les novices. | 46 |
| 3 .2.3. | Corrélation avec la note de typicité..... | 48 |
| 4. | Conclusions et Perspectives | 50 |

Chapitre 2. Le préalable à l'analyse olfactométrique : choix de l'échantillonnage, de la méthode d'extraction et du panel de sujets..... 53

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1. | Etude bibliographique..... | 53 |
| 1 .1. | Contexte général de l'analyse olfactométrique..... | 53 |
| 1 .2. | Les différentes méthodes d'analyse olfactométrique..... | 55 |
| 1 .2.1. | Les méthodes de dilution: CHARM™ et AEDA | 56 |
| 1 .2.2. | Les méthodes d'estimation directe de l'intensité | 59 |
| | a) La méthode post-intensité | 59 |
| | b) Les méthodes temps intensité..... | 59 |
| 1 .2.3. | La méthode des fréquences de détection..... | 61 |
| 1 .2.4. | Comparaison entre les différentes méthodes olfactométriques..... | 63 |
| 1 .3. | Le préalable à l'analyse olfactométrique : optimisation | 64 |
| 1 .3.1. | Le choix de l'échantillonnage..... | 64 |
| 1 .3.2. | Le choix de la méthode d'extraction : représentativité des extraits | 65 |
| | a) Les méthodes d'analyse sensorielle utilisées pour évaluer la représentativité des extraits | 66 |
| | b) La forme sous laquelle les extraits sont présentés | 70 |
| | c) Le cas des extraits dits « non manipulables » | 71 |
| | d) Les méthodes d'extraction appliquées à l'étude de l'arôme des vins | 72 |
| 1 .3.3. | Sélection d'un panel apte à réaliser l'analyse olfactométrique | 73 |
| | a) Les raisons de la sélection | 73 |
| | b) Sélection et entraînement des jurys destinés à l'analyse olfactométrique..... | 75 |
| 1 .3.4. | Les dispositions prises pour la suite de l'étude..... | 78 |
| 2. | Matériels et Méthodes | 80 |
| 2 .1. | L'échantillonnage..... | 80 |
| 2 .2. | Choix de la méthode d'extraction ; évaluation de la représentativité des extraits | 80 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2 .2.1. | Les Vins | 80 |
| 2 .2.2. | Les Méthodes d'extraction | 81 |
| | a) L'extraction par solvant (dichlorométhane)..... | 81 |
| | b) La démixtion | 81 |
| 2 .2.3. | Composition des milieux modèles et mise au point du protocole d'incorporation des extraits | 82 |
| 2 .2.4. | La Forme sous laquelle les échantillons ont été présentés | 83 |
| 2 .2.5. | Le Panel choisi pour évaluer la représentativité des extraits | 83 |
| 2 .2.6. | Test triangulaire : choix des vins pour l'étude sur la représentativité | 83 |
| 2 .2.7. | L'entraînement du panel | 84 |
| | a) Première séance d'entraînement..... | 84 |
| | b) Deuxième séance d'entraînement | 84 |
| 2 .2.8. | La tâche sensorielle : le test de similitude | 85 |
| 2 .2.9. | Analyses statistiques | 85 |
| 2 .3. | La sélection du panel d'analyse olfactométrique | 85 |
| 2 .3.1. | Le recrutement..... | 85 |
| 2 .3.2. | La sélection..... | 86 |
| | a) Description d'odeurs familières : l'épreuve de libre description..... | 86 |
| | b) Description d'odeurs familières : l'épreuve de choix forcé parmi 4 alternatives | 87 |
| | c) La séance de familiarisation avec le dispositif instrumental | 88 |
| | d) L'épreuve de détection d'hyposmies spécifiques. | 89 |
| | e) L'épreuve de mise en situation : analyse olfactométrique d'un extrait de vin. 90 | |
| 2 .3.3. | Les critères de la sélection finale..... | 91 |
| 3. | Résultats et discussions | 93 |
| 3 .1. | Représentativité des extraits | 93 |
| 3 .1.1. | Le choix des vins | 93 |
| 3 .1.2. | Le test de similitude | 93 |
| 3 .1.3. | Conclusions | 96 |
| 3 .2. | La sélection du panel d'analyse olfactométrique | 97 |
| 3 .2.1. | Le recrutement du groupe de candidats | 97 |
| 3 .2.2. | Les résultats des tests de sélection | 97 |
| | a) Description d'odeurs familières : l'épreuve de libre description..... | 99 |
| | b) Description d'odeurs familières : l'épreuve de choix forcé parmi quatre alternatives | 99 |
| | c) La détection d'hyposmies. | 100 |
| | d) La proportion d'évènements d'odeur décrits..... | 101 |

| | |
|--|------------|
| e) La proportion de descripteurs pertinents | 102 |
| f) La répétabilité dans la détection | 102 |
| g) La répétabilité dans la description | 103 |
| 3.2.3. Vérification de l'indépendance des tests..... | 104 |
| 3.2.4. La sélection finale du panel d'analyse olfactométrique..... | 105 |
| 4. Conclusions | 106 |
| | |
| Chapitre 3 : L'analyse olfactométrique et l'identification | 107 |
| 1. Etude bibliographique..... | 107 |
| 1.1. Les conditions expérimentales relatives à l'analyse olfactométrique. | 107 |
| 1.2. Le traitement des données olfactométriques et la délimitation des zones odorantes..... | 109 |
| 1.3. Récapitulatif des composés volatils identifiés dans les vins issus du cépage Chardonnay..... | 111 |
| 1.4. Dispositions prises pour la suite de l'étude..... | 116 |
| 2. Matériels et méthodes..... | 118 |
| 2.1. L'analyse olfactométrique | 118 |
| 2.1.1. L'organisation des séances | 118 |
| 2.1.2. Le dispositif olfactométrique, déroulement des séances d'analyse et acquisition des données. | 118 |
| 2.2. Le traitement dit manuel des données olfactométriques. | 120 |
| 2.2.1 Descriptif du traitement manuel..... | 120 |
| 2.2.2 Analyses statistiques | 121 |
| 2.3. La méthode de traitement automatique des données olfactométriques | 122 |
| a) Les interventions préalables sur les descripteurs | 123 |
| b) Principe de la version sans sémantique (dite muette) du traitement automatique | 124 |
| c) Principe de la version avec sémantique du traitement automatique..... | 126 |
| 2.3.2. Analyses statistiques | 128 |
| 2.3.3. Identification des composés volatils par couplage chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS)..... | 128 |
| 3. Résultats et discussion | 130 |
| 3.1. L'analyse olfactométrique | 130 |
| 3.1.1. Performances des membres du jury | 130 |
| 3.1.2. Résultats du traitement manuel des données olfactométriques. | 133 |
| 3.1.3. Les résultats du traitement automatique..... | 154 |
| a) Les résultats obtenus avec la version sans sémantique..... | 155 |

| | |
|--|------------|
| b) Les résultats obtenus avec la version avec sémantique..... | 157 |
| 3 .1.4. Les composés odorants identifiés dans les 18 vins..... | 159 |
| 4. Conclusions | 164 |
| | |
| Chapitre 4 : Dosages et perspectives | 165 |
| | |
| Conclusions | 175 |
| | |
| Références bibliographiques | 178 |
| | |
| Annexes | 195 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Description des caractéristiques morphologiques du cépage Chardonnay | 3 |
| Tableau 2 : Classement des dix cépages les plus implantés dans le monde | 5 |
| Tableau 3 : Caractéristiques des vins étudiés..... | 23 |
| Tableau 4 : Résultats de l'ANOVA pour chaque mode d'évaluation..... | 40 |
| Tableau 5 : Comparaison multiple des moyennes et visualisation des deux groupes homogènes extrêmes. | 42 |
| Tableau 6 : Tableau récapitulatif de la composition des groupes opposés..... | 44 |
| Tableau 7 : Les 18 vins sélectionnés pour l'évaluation de la similarité perceptive | 45 |
| Tableau 8 : Analyse statistique de la régression linéaire multiple entre les coordonnées dans l'espace de similarité et les notes moyennes de typicité données par les experts par évaluation orthonasale. | 49 |
| Tableau 9 : Les 18 vins appartenant à deux niveaux de typicité, sélectionnés à l'issue du premier chapitre..... | 80 |
| Tableau 10 : Vins utilisés pour l'évaluation de la représentativité des extraits : appellation, millésime, cépage et code. | 81 |
| Tableau 11 : Répartition des épreuves de sélection au cours des cinq séances..... | 86 |
| Tableau 12 : Composition de la solution de 10 composés d'arôme utilisée pour une première familiarisation des sujets avec le dispositif GC-O. | 88 |
| Tableau 13 : Composition de la solution de 11 composés d'arôme utilisée en GC-O pour la détection d'hyposmies spécifiques..... | 90 |
| Tableau 14 : Résultats des tests triangulaires..... | 93 |
| Tableau 15 : Analyse de variance à trois facteurs avec interactions..... | 94 |
| Tableau 16 : Analyse de la variance à trois facteurs sans interaction..... | 95 |
| Tableau 17 : Notes moyennes des distances entre chacun des quatre échantillons et le vin d'origine..... | 95 |
| Tableau 18 : Résultats obtenus à chaque test par chacun des candidats | 98 |

| | |
|---|-----------|
| Tableau 19 : Coefficients de corrélation entre les différents tests de sélection..... | 104 |
| Tableau 20 : Identification des composés responsables des zones odorantes mises en évidence dans les 7 vins de Chardonnay de Bourgogne reconnus comme les plus typiques (d'après Moio <i>et al.</i> , 1994) | 114 |
| Tableau 21 : Données globales de l'analyse olfactométrique. | 132 |
| Tableau 22 : 72 zones odorantes (hors bruit de fond) avec leur description et leur fréquence de détection pour chaque vin | 136 à 138 |
| Tableau 23 : Identification des composés responsables des zones odorantes mises en évidence par GC-O. | 160 à 162 |
| Tableau 24 : Composés volatils identifiés dans les zones odorantes ayant une influence positive ou négative sur le caractère Chardonnay des vins étudiés. | 164 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1a et b : Médianes, écarts interquartiles et étendues des notes données par chaque sujet, par perception orthonasale (a) et globale (b). | 31 |
| Figure 2 a et b : Cercles de corrélation de l'ACP pour la perception orthonasale (a) et globale (b). | 33 |
| Figure 3 a et b : Cartes d'individus (vins) des ACP réalisées pour les perceptions orthonasale (a) et globale (b)..... | 35 |
| Figure 4 a et b : Distributions des notes moyennes obtenues pour les deux populations de vins évaluées par perception orthonasale (a) et globale (b). | 37 |
| Figure 5: Correspondance entre les notes moyennes obtenues par perception orthonasale et globale. | 38 |
| Figure 6 : Valeur de « stress » pour chaque configuration. | 46 |
| Figure 7a : Carte des dimensions 1 et 2 de l'espace de similarité obtenu par MDS.. | 47 |
| Figure 7b : Carte des dimensions 1 et 3 de l'espace de similarité obtenu par MDS.. | 47 |
| Figure 8 : Classification hiérarchique sur les coordonnées de la MDS..... | 48 |
| Figure 9 : Distribution des notes obtenues au test clinique pour l'épreuve de libre description. | 99 |

| | |
|---|-----|
| Figure 10 : Distribution des notes du test clinique pour l'épreuve de choix forcé parmi quatre alternatives | 100 |
| Figure 11 : Distribution des notes obtenues pour le test de détection d'hyposmies | 101 |
| Figure 12 : Distribution des notes relatives au pourcentage d'évènements d'odeur décrits lors de l'analyse en GC-O d'un extrait de vin. | 102 |
| Figure 13 : Distribution des notes relatives à la répétabilité des sujets dans la détection | 103 |
| Figure 14 : Distribution des notes relatives à la répétabilité des sujets dans la description. | 104 |
| Figure 15 : Superposition des événements d'odeur fictifs sur l'aromagramme individuel..... | 125 |
| Figure 16 : Recalage et suppression des évènement d'odeur fictifs | 125 |
| Figure 17 : Nombre d'évènements d'odeur, détectés en moyenne, par aromagramme et par sujet | 130 |
| Figure 18 : Evénements d'odeur relatifs aux zones 1189 et 1195 délimitées dans les vins C6 et C14.... | 134 |
| Figure 19 : Plan 1/2 de l'analyse factorielle des correspondances (AFC) effectuée à partir des fréquences de citation des 72 zones odorantes dans les 18 vins..... | 139 |
| Figure 20 : Distribution des moyennes du nombre d'évènements d'odeur détecté par analyse. | 141 |
| Figure 21 : plan factoriel 1/2 de l'AFC réalisée sur les 18 vins et sur les 8 zones odorantes discriminantes et non spécifiques..... | 142 |
| Figure 22 : Classification hiérarchique ascendante sur les coordonnées des 5 premiers axes de l'AFC (18 vins et 8 zones odorantes)..... | 143 |
| Figure 23 : Carte des 18 vins issue de la régression PLS faite sur l'ensemble des données. | 145 |
| Figure 24 : Résultats de la validation croisée de la deuxième régression PLS..... | 146 |
| Figure 25a : Plan 1/2 de la carte des vins issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes | 148 |
| Figure 25b : Plan 1/2 de la carte des fréquences de citation et des notes d'experts issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes..... | 148 |

| | |
|---|-----|
| Figure 26a : Plan 1/3 de la carte des vins issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes..... | 149 |
| Figure 26b : Plan 1/3 de la carte des fréquences de citation et des notes d'experts issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes. | 149 |
| Figure 27a : Plan 1/4 de la carte des vins issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes. | 150 |
| Figure 27b : Plan 1/4 de la carte des fréquences de citation et des notes d'experts issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes..... | 150 |
| . | |
| Figure 28 : Valeurs des coefficients de régression de chaque variable indépendante (70 zones odorantes) dans le modèle de prédiction de la note n14 à 5 dimensions | 152 |
| Figure 29 : Valeurs du coefficient RV obtenu par comparaison entre le tableau de contingence issu du traitement manuel et chacun des dix tableaux issus du traitement automatique sans sémantique | 155 |
| Figure 30 : Valeurs du coefficient RV obtenu par comparaison entre le tableau de contingence issu du traitement manuel et chacun des huit tableaux issus du traitement automatique avec sémantique..... | 157 |

LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|-----------------|---|
| ACP : | Analyse en composantes principales |
| AECA : | Aroma extract Concentration Analysis |
| AEDA : | Aroma extract Dilution Analysis |
| AFC : | Analyse factorielle de correspondance |
| Angl : | Anglais |
| ANOVA : | Analyse de la variance |
| AO : | Analyse olfactométrique |
| AOC : | Appellation d'origine contrôlée |
| CF4A : | Choix forcé parmi 4 alternatives |
| GC-O : | Chromatographie gazeuse couplée à l'olfactométrie |
| GC/FID : | Chromatographie gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme |
| GC-MS : | Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse |
| CHARM : | Combined Hedonic Aroma response Measurement |
| FD : | Flavor dilution |
| FID : | Détecteur à ionisation de flammes |
| FSCM : | Finger Span Cross Modality Matching |
| ILR : | Indice linéaire de rétention |
| MDS : | Multi Dimensional Scaling |
| NIF : | Nasal Impact Frequency |
| n.f. : | Nom féminin |
| OAV : | Odor activity values |
| OSV : | Odor spectrum value |
| PLS : | Partial least square |
| SIM : | Selected Ion Monitoring |
| SNIF : | Surface of Nasal Impact Frequency |
| Syn : | Synonyme |
| UMR : | Unité Mixte de Recherche |

Introduction

Il est communément admis que les vins issus du cépage Chardonnay ont une place privilégiée parmi les vins blancs du monde. Comme le Sauvignon, le Riesling, la Marsanne et quelques autres cépages, le Chardonnay est considéré comme une variété dite noble (Boubals, 1992). La littérature œnologique nous le montre de façon éloquente. « *Le Chardonnay est certainement le roi des cépages blancs. Ne donne-t-il pas le célèbre Montrachet ?* » (Casamayor, 2000) ou encore « *Le Chardonnay est le premier cépage blanc de qualité dont les vins se distinguent par leur finesse et une grande puissance aromatique qui les font rechercher par les amateurs comme des œuvres d'art* » (Gallet, 1990). La renommée du Chardonnay vient sans aucun doute des vins réputés de Bourgogne et de Champagne. Cette célébrité a pour conséquence un impact considérable sur le marché mondial des vins blancs.

Le Chardonnay s'adapte à une large gamme de climats et de sols, ce qui fait qu'on le considère comme un cépage universel.

A la différence du Sauvignon, du Muscat et d'autres cépages aromatiques, l'arôme du vin de Chardonnay n'a pas une composante variétale très marquée et laisse modeler son expression en fonction du terroir, du climat et de l'art du vinificateur, donnant lieu à un grand nombre de styles de vin.

Cela nous a conduit à nous poser la question suivante : malgré l'effet des conditions d'environnement et de la méthode de vinification, reste-t-il des caractéristiques aromatiques qui marquent les vins de Chardonnay au point qu'ils soient différenciés des vins d'autres cépages ?

Dans l'affirmative, la découverte des composés clés de l'arôme des vins de Chardonnay nous permettra de nous doter d'indices qualitatifs fiables pour évaluer l'effet des itinéraires technologiques afin d'avoir un meilleur contrôle sur l'arôme du produit fini.

Parmi les centaines de composés volatils qui composent l'arôme des vins, seuls quelques uns contribuent réellement à son arôme. La méthode la plus adaptée pour faire ce tri est sans nul doute l'analyse olfactométrique qui consiste à coupler la chromatographie en phase gazeuse avec l'olfactométrie en réalisant une double détection, instrumentale et sensorielle.

La première partie de notre travail a consisté à nous placer dans les conditions plus propices à la bonne marche de l'analyse olfactométrique : le choix

pertinent des échantillons à analyser, le choix d'une méthode d'extraction donnant un extrait représentatif du vin étudié et, enfin, la sélection d'un jury destiné à réaliser l'analyse. Ces trois points seront développés dans les chapitres 1 et 2.

Concernant le choix des échantillons, nous nous sommes proposés de procéder à la vérification de l'existence d'un espace sensoriel associé aux vins de Chardonnay. Cette étape passe par la caractérisation d'un groupe de vins reconnus comme des exemples représentatifs des vins de Chardonnay. Cette caractérisation nous permettra d'optimiser le choix des échantillons à analyser par analyse olfactométrique.

L'étude de la représentativité de trois méthodes d'extraction appliquées au vin de Chardonnay nous permettra d'obtenir un extrait possédant des caractéristiques odorantes les plus proches possibles de celles du vin d'origine. Enfin, la sélection des membres du jury destiné à l'analyse olfactométrique permettra d'obtenir les résultats les plus fiables et cohérents possibles.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude proprement dite des marqueurs. Les vins sélectionnés seront extraits et analysés par l'analyse olfactométrique. Nous procéderons ensuite à l'identification et au dosage par spectrométrie de masse des composés volatils impliqués dans les zones odorantes. Dans cette étape, la relation entre les données olfactométriques et le niveau de typicité des vins, sera étudiée.

Dans le dernier chapitre, nous évoquerons, à l'issue du dosage, les perspectives qui s'offrent actuellement en termes de validation sensorielle des résultats de l'analyse olfactométrique.

Chapitre 1

Le concept sensoriel associé aux vins de Chardonnay

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Description du cépage Chardonnay

Le Chardonnay est un cépage originaire de Bourgogne. Du point de vue ampélogique, il est facilement reconnaissable par ses feuilles très caractéristiques, à sinus pétiolaire en lyre et à nervure dégarnie. Cette caractéristique concerne près de 90% des feuilles. Cette particularité permet de distinguer le Chardonnay des vrais Pinot blanc avec lesquels il a souvent été confondu. Le tableau 1 montre les caractéristiques morphologiques du cépage Chardonnay.

Tableau 1 : Description des caractéristiques morphologiques cépage Chardonnay (Galet, 1990 et 1994)

| Organe | Description |
|-----------------------|---|
| Bourgeonnement | Duveteux blanc à lisère carminé |
| Feuilles | Jeunes : aranéeuses, vert jaunâtre, bronzées sur les bosselures Moyennes : vert clair assez vif, orbiculaires, codé 035-2-57, tourmentées; finement bullées, bords révolutés, généralement entières ou faiblement trilobées, à sinus latéraux 21, les feuilles issues des gourmands peuvent être profondément découpées Sinus pétiolaire en lyre à base dégarnie Face supérieure du limbe glabre Face inférieure glabre ou parsemée de quelques poils laineux Nervures principales pubescentes |
| Rameaux | Glabres, anguleux, brun rouge au soleil, nœuds rosés, vrilles fines, petites |
| Grappes | Petites à moyennes, cylindriques, compactes avec quelquefois deux ailerons |
| Baies | Sphériques ou parfois légèrement oblongues, de couleur jaune ambrée au soleil, peau assez mince, chair légèrement consistante avec des pépins relativement petits, saveur douce, sucrée |

Le Chardonnay est un cépage à débourrement précoce qui doit être protégé des gelées printanières. Il appartient au groupe de maturité de première époque tardive par comparaison avec le Chasselas. Le Chardonnay est un cépage

vigoureux, qui donne en général de faibles rendements. Il doit être planté à forte densité sous des climats froids. Il peut s'acclimater à des régions plus chaudes et sèches où il est planté à des densités plus faibles et où il nécessite souvent d'irrigation.

En 1994, trente et un clones étaient agréés avec différentes qualités et inconvénients : des clones très productifs (75, 78, 121, 124, 125, 277) donnant des vins de qualité faible à moyenne, d'autres clones donnant des vins de meilleure qualité (76, 95, 96, 548). Il existe un type particulier de clone dit muscaté qui donne, notamment aux vins jeunes, un arôme très reconnaissable (Galet, 1990 et 1994).

Le Chardonnay est sensible à plusieurs accidents (gelées de printemps, millerandage) et maladies (virus du court-noué, flavescence dorée, maladie de Pierce, oïdium, pourriture grise due à *Botrytis cinerea*) (Galet, 1994).

Concernant son origine taxonomique, il a été démontré récemment, par des techniques d'analyse moléculaire des marqueurs microsatellites de l'ADN de la vigne, que de nombreux cépages, dont font partie le Chardonnay, le Gamay, l'Aligoté, le Melon de Bourgogne, et l'Auxerrois, sont issus d'un croisement entre le Pinot et le Gouais Blanc (Bowers *et al.*, 1999).

1.2. Universalité et diversité des vins produits à partir du cépage Chardonnay.

1.2.1. Importance du cépage Chardonnay dans la viticulture mondiale

Comme le Merlot, le Cabernet-Sauvignon, le Pinot noir, le Sauvignon blanc et la Syrah, le Chardonnay fait partie des six cépages nobles que Garcia-Parpet (2001) a qualifié de « *big six* ». C'est un des cépages les plus répandus sur la planète, présent d'Afrique du sud et du Chili jusqu'en Colombie Britannique et en Champagne. Cette capacité d'adaptation lui a valu le qualificatif de « cépage universel ».

Il est produit dans au moins 25 pays et la superficie qu'il occupe ne cesse de s'étendre depuis quelques dizaines d'années. D'après Garcia-Parpet (2001), dans la période comprise entre 1994 et 1997, la surface plantée en Chardonnay a connu une croissance mondiale de 39% soit plus du double de celle relative à la surface plantée en Sauvignon blanc (15%). Le tableau 2 présente le classement des dix principaux cépages rencontrés dans le monde. Il résulte de ce classement que le Chardonnay

apparaît comme le cépage blanc de qualité le plus répandu. En effet, la Sultanine blanche produit des raisins de table, l'Ugni blanc produit principalement des vins destinés à la distillation et à l'élaboration du Cognac, l'Airén est un cépage très productif qui donne des vins de qualité médiocre produits en grande quantité en Espagne, notamment dans la région de Castilla la Mancha.

Tableau 2 : Classement des dix cépages les plus implantés dans le monde (¹)

| Cépage | Superficie | Pays d'origine |
|-------------------------|------------|---|
| Sultanine blanche | 400 000 ha | Turquie, USA, Iran, Grèce, Afghanistan, Chili, Australie |
| Airén blanc | 390 000 ha | Espagne |
| Grenache noir | 240 000 ha | Espagne, France |
| Merlot noir | 200 000 ha | France, Italie, Bulgarie, USA |
| Ugni blanc | 190 000 ha | France |
| Cabernet-Sauvignon noir | 165 000 ha | France, Chili, Russie, Bulgarie |
| Carignan noir | 160 000 ha | France |
| Chardonnay | 140 000 ha | USA, France, Australie |
| Dattier de Beyrouth | 120 000 ha | Italie, Turquie, Grèce, Espagne, Bulgarie, Roumanie, ex-Yougoslavie |
| Sangiovese | 95 000 ha | Italie |

Parmi les principaux pays producteurs de vin de Chardonnay, indiqués ici par ordre décroissant de surface plantée, on peut citer les Etats Unis, la France, l'Australie, l'Italie, la Moldavie, l'Afrique du Sud et le Chili. En France, le cépage Chardonnay est cultivé sous des climats différents : méditerranéen en Languedoc, continental en Bourgogne comme en Champagne ou dans le Jura, océanique à semi-continental dans la Vallée de la Loire.

D'après l'étude de Brnaud et Orsini-Reclly (1999), le vin de Chardonnay a bénéficié, pendant les années 90, d'un effet de mode sur plusieurs marchés, notamment sur les marchés du Nord de l'Europe. Les vins de Chardonnay du

¹ : http://www.Chardonnay-du-monde.com/Fr/80_chard/index.fr.html

Nouveau Monde y ont une image d'exotisme et de modernité tandis que les vins de Chardonnay de Bourgogne véhiculent une image de vins prestigieux ancrés dans la tradition. C'est ce que Bourdieu (1979) appelle le « capital symbolique ».

1.2.2. Diversité de terroirs, de pratiques et de styles

Du point de vue pédologique, le sol le plus souvent recommandé pour ce cépage est de nature argilo-calcaire. C'est le cas en Bourgogne comme en Champagne. Néanmoins, dans d'autres régions viticoles, il s'adapte de façon satisfaisante aux situations pédologiques rencontrées. Sur sols acides, le Chardonnay produirait, d'après Lautel (1992), des vins dont la « *typicité est toute différente avec parfois d'excellentes qualités dans des tonalités autres* ». Le même auteur, rejoint par Casamayor (1998), affirme pourtant que sur de tels sols, le plus souvent rencontrés dans les nouveaux pays producteurs, le Chardonnay ne donne que des vins de qualité moyenne. A ce sujet, Lautel (1992) indiquait que la profession viticole bourguignonne était soucieuse de l'adéquation entre le cépage et son environnement pédo-climatique alors que dans d'autres vignobles du monde, cette préoccupation n'était pas encore à l'ordre du jour.

Plus que le terroir, les pratiques culturales et œnologiques y étaient alors vues comme les véritables déterminants de la typicité. Au-delà du seul cépage Chardonnay, cette opposition entre vin de terroir et vin technologique est, depuis longtemps, au cœur du débat sur la typicité.

Les itinéraires techniques adoptés dans chaque région peuvent être différents et les vigneron disposent d'un large choix d'opérations unitaires à mettre en jeu, chacune paramétrée pour obtenir les effets technologiques et sensoriels désirés. Il est clair que la plupart des opérations menées lors de la vinification exercent un impact sur l'arôme du vin. Sans vouloir être exhaustif au sujet des différentes pratiques viticoles et œnologiques qui conditionnent la qualité d'odeur et d'arôme, nous donnerons néanmoins quelques exemples illustratifs.

En ce qui concerne les pratiques culturales, la maîtrise des rendements, le contrôle de l'état sanitaire, le suivi de la maturation, le choix d'une date de vendanges (maturité technologique) participent à l'obtention d'une matière première de qualité et déterminent, par là même, la qualité sensorielle du vin (Bessis, 1990 ; Callao *et al.*, 1991 a, b et c).

En ce qui concerne les itinéraires œnologiques, certaines étapes s'avèrent déterminantes. L'écosystème levurien a des conséquences importantes sur le profil aromatique (Rojas *et al.*, 2003 ; Romano *et al.*, 2003). Les levures indigènes, parfois peu tolérantes à l'éthanol, peuvent contribuer à ce que Clemente-Jimenez *et al.* (2004) appellent l'authenticité du vin, dans la mesure où elles sont souvent associées à un environnement écologique déterminé. *A contrario*, les levures délibérément implantées sous la forme de levures sèches actives sont utilisées non seulement pour assurer une fermentation alcoolique complète et régulière mais aussi pour typer le vin en fonction de leurs aptitudes à amplifier la production de certains composés d'arôme.

Lorsqu'elle est pratiquée, la fermentation malolactique ne s'accompagne pas seulement d'une diminution de l'acidité du vin. Certains auteurs tel que Laurent *et al.* (1994) et Sauvageot et Vivier (1997) ont montré qu'elle avait aussi un effet sur le profil aromatique en renforçant le caractère beurré relatif, notamment, à la présence accrue de diacétyle.

Le vin de Chardonnay est connu pour son aptitude à l'élevage en fûts de chêne. Un grand nombre d'études a porté sur les composés volatils provenant du bois (Feuillat, 1992 ; Towey et Waterhouse, 1996 a et b). Cependant, Moio *et al.* (1993) ainsi que De La Presa-Owens et Noble (1997) ont remarqué que les arômes de type fruité ou floral avaient une moindre incidence dans des vins élevés en fûts. Les cartes sensorielles obtenues sur des vins de Chardonnay (Moio *et al.*, 1993), vins de Pinot noir (Aubry, 1999), ont suggéré un véritable masquage des arômes fruités du vin lors d'un élevage en fûts de chêne neufs. Récemment, Ramirez Ramirez *et al.* (2001) et Chassagne *et al.* (2003) ont mis en évidence des transferts de composés volatils du vin vers le bois impliquant, là encore, des composés responsables de notes fruitées notamment les esters éthyliques les plus hydrophobes. Atanasova *et al.* (2003) ont également mis en évidence sur des mélanges binaires en milieu aqueux, des phénomènes de masquage de composés à notes fruitées par des composés à notes boisées.

Ces travaux suggèrent que les arômes de type boisé se manifestent au détriment de ceux dont le caractère est floral ou fruité. Pourtant, les travaux de Spillman (1997) ont montré de manière claire que certains composés d'arôme apportés par le bois génèrent, dans le vin, une note boisée alors qu'ils sont

individuellement à des concentrations nettement inférieures à leur seuil de perception. Ces données ont récemment été confirmées par Atanasova (2004).

On constate, au travers de ces quelques exemples, que l'itinéraire technique retenu exerce une influence importante sur l'arôme et peut donner lieu à des styles de vin très différents.

Compte tenu de ces multiples sources de variabilité, on peut se demander s'il existe un caractère commun aux différentes expressions de l'arôme des vins de Chardonnay qui subsisterait au-delà de toute diversité. Ce caractère aromatique serait alors l'empreinte donnée par le cépage, quels que soient son implantation territoriale et son mode de vinification. En d'autres termes, existe-t-il un concept sensoriel éloquent relatif aux vins issus du cépage Chardonnay ?

1.3. Existence d'une image sensorielle associée aux vins de Chardonnay

Les études qui ont visé à expliquer l'arôme d'un vin par sa composition en composés volatils ont donné généralement des résultats peu concluants. Néanmoins, les corrélations entre analyse sensorielle et analyse instrumentale sont parfois significatives. Ceci concerne plus particulièrement des vins élaborés à partir de cépages dits « typés » comme le Muscat, le Riesling, le Sauvignon blanc ou le Gewürztraminer, tous à l'origine de vins dont la composante variétale contribue pour une part importante à l'arôme global et participe à leur reconnaissance. A ce titre, Allen *et al.* (1991) ont pu corréler la note végétale du Sauvignon blanc à la concentration en méthoxy-isoalkylpyrazines. De plus, Darriet *et al.* (1995) et Tominaga *et al.* (1996) ont également mis en évidence deux thiols volatils contribuant significativement à l'arôme variétal de type « buis » de ce cépage. De même, l'arôme de type floral et litchi du Gewürztraminer a été notamment associé, par plusieurs auteurs (Guth, 1997b ; Ong et Acree, 1999) à la présence de cis-oxyde de rose.

Le Chardonnay n'appartient pas à cette catégorie de cépages. Certains auteurs ont pourtant étudié la contribution des monoterpènes et des norisoprénoïdes à l'arôme des vins de Chardonnay (Williams *et al.*, 1992 ; Versini *et al.*, 1990) ; Sefton *et al.* (1993) sans parvenir à établir de relation de cause à effet entre composante variétale et expression aromatique. L'arôme des vins de Chardonnay

résulterait donc d'un ensemble complexe de composés volatils où monoterpènes et norisoprénoïdes ne joueraient qu'un rôle mineur.

Les études conduites par olfactométrie sur des vins classés en fonction de leur niveau de typicité n'ont pas donné non plus une réponse claire sur la nature des marqueurs de la qualité d'arôme des vins issus du cépage Chardonnay (Moio *et al.*, 1994 a ; Le Fur, 1998).

Avant toute analyse instrumentale, il s'avère donc nécessaire de s'interroger sur l'existence d'un arôme considéré comme typique des vins de Chardonnay, reconnaissable entre tous.

1.3.1. Une définition pour la typicité

Le terme typicité est un néologisme introduit dans la langue française comme la traduction du terme anglais « *typicality* », retrouvé dans de nombreuses publications (Moio *et al.*, 1994 b ; Letablier et Nicolas, 1994 ; Sauvageot, 1994 ; Linden et Chamba, 1994 ; Chamba *et al.*, 1994). Le terme typicité a été utilisé dès 1979 pour mieux caractériser et comparer par analyse sensorielle des vins issus de terroirs différents (Salette, 1997). Sa première inscription dans Le Nouveau Petit Robert (1993) ne se fera pourtant qu'en 1993. C'est à partir de la définition du dictionnaire que Sauvageot (1994) fonde son raisonnement pour étudier le sens du mot typicité. Cette définition est la suivante :

Typicité : de *typique*. *Oenologie* : ensemble de caractéristiques (d'un vin), résultant du cépage, de la terre, des techniques de vinification, etc.

Cette définition, étonnamment brève, souligne qu'en 1993, le domaine d'application du mot typicité semblait préférentiellement réservé à l'œnologie. C'est aujourd'hui loin d'être le cas puisque son usage s'est élargi à bien d'autres domaines. Le substantif typicité vient de l'adjectif « *typique* » au même titre que « *spécificité* » dérive du terme « *spécifique* » ou qu'« *élasticité* » d'« *élastique* » (Salette, 1997). Le contenu sémantique est donc porté par l'adjectif « *typique* ». Pour sa part, ce terme est défini dans le Nouveau Petit Robert (1993) comme suit :

Typique : qui caractérise un type et lui seul ; qui présente suffisamment les caractères d'un type pour servir d'exemple, de repère (dans une classification). Caractères typiques et atypiques, en biologie. Syn. : spécifique.

Cette définition introduit la notion de spécificité, de singularité ou d'originalité (Sauvageot, 1994) et nous renvoie, à son tour, au concept de « type » défini par le même dictionnaire, sous différentes acceptions, de la façon suivante :

Type :

1. - Concept exprimant l'essence d'un ensemble d'objets ou de personnes ; ensemble d'images correspondant plus ou moins exactement à un tel concept.
2. - Ensemble de caractères organisés en un tout, constituant un instrument de connaissance (...) permettant de distinguer des catégories d'objets, d'individus, de faits.
3. - Exemple typique, personne ou chose qui réunit les principaux éléments d'un type abstrait et qui peut être donné en exemple.

Salette (1997) lui apporte une autre définition où l'accent est mis sur le fait que le type constitue « *la forme idéale qui réunit au plus haut degré, les propriétés, les traits, les caractères essentiels (...) d'une catégorie* ».

Dans ces définitions, deux nuances apparaissent, l'une relative à la notion d'exemple représentatif, caractéristique ou de modèle idéal, l'autre relative à la notion de spécificité, d'originalité. Cette double signification semble interpeller Baudouin (2003) qui affirme qu'original n'a pas le même sens que typique. Le terme original signifie « *qui ne ressemble à rien d'autre, qui est unique* » alors que typique se définit comme caractérisant un type. En psychologie cognitive, la formulation est différente. Pour une catégorie donnée, on appelle exemples typiques ou représentatifs, ceux dont le nombre d'attributs dominants de la catégorie est le plus élevé, considérant que ces attributs déterminent la spécificité de cette même catégorie quand elle est comparée à d'autres catégories.

Une autre traduction du mot anglais « *typicality* » est le mot français « *typicalité* », limité pour l'instant dans son usage au domaine de la psychologie cognitive, et défini de façon plus étoffée dans le Dictionnaire fondamental de la psychologie (1997).

Typicalité : n.f. (angl. Typicality)

Propriété caractérisant la représentativité d'une catégorie à l'égard d'une catégorie qui lui est sur-ordonnée. Dans la conception aristotélicienne de la catégorisation, l'appartenance d'une catégorie à une catégorie sur ordonnée est strictement déterminée par le fait que cette catégorie possède un ensemble défini de propriétés. Dès lors, les mêmes critères d'appartenance valent pour toutes les catégories et celles-ci sont considérées comme ayant le même statut à l'égard de la catégorie sur-ordonnée. La recherche ethnobiologique (B. Berlin) et les travaux menés en psychologie cognitive (E. Rosch) remettent en cause la validité de ce modèle, en particulier dans le domaine des catégories dites « naturelles ». Il atteste que toutes les catégories ne sont pas également représentatives de la catégorie qui leur est sur-ordonnée (...) le développement de la notion de typicalité s'est trouvé principalement lié aux études sur la catégorisation des objets naturels. Ces travaux font apparaître par exemple, que « moineau » ou « hirondelle » sont généralement considérés comme de meilleurs représentants de la catégorie des oiseaux que « poule » ou « autruche ». De fait, les catégories les plus typiques possèdent les propriétés jugées dominantes de la catégorie sur-ordonnée. En outre, il existe un recouvrement important de propriétés caractérisant les catégories les plus typiques (...). La mise en évidence des faits de typicalité n'est pas limitée aux catégories d'objets naturels. Elle s'étend également à des entités plus abstraites (activités humaines, algorithmes, événements, relations de localisation, etc.).

Ces définitions indiquent que les mots « typicité » et « typicalité » font, tous deux, référence à l'idée d'exemple représentatif ou d'exemple typique d'une catégorie ou concept. Dans la mesure où ces deux mots sont des traductions d'un même terme, nous pouvons conclure que leur contenu sémantique est équivalent et que seul leur domaine d'application diffère, ce qui est uniquement déterminé par l'usage.

1.3.2. La théorie de Rosch

La notion de « typicité », « typicalité », encore appelée représentativité, est clairement définie dans les théories de la psychologie cognitive à propos de conceptualisation et de catégorisation, étudiées par Eleanor Rosch et ses

collaborateurs dans les années 70-80 (Rosch et Mervis, 1975 ; Mervis et Rosch, 1981). Ces théories soutiennent qu'un exemple représentatif d'une catégorie partage beaucoup d'attributs avec les autres membres de cette même catégorie alors qu'il partage peu d'attributs avec les membres des autres catégories. Cela signifie que les catégories ont des « *frontières floues* », c'est à dire qu'il y a superposition entre deux catégories voisines. De plus, tous les membres d'une même catégorie possèdent certains attributs clés mais tous ne possèdent pas nécessairement l'ensemble des attributs clés. Plus un membre possède d'attributs clés, plus il est considéré comme exemple représentatif de la catégorie et inversement. On en déduit que l'appartenance à une catégorie ne répond pas à la règle du tout ou rien mais relève d'un *continuum* qui va des exemples très représentatifs jusqu'aux exemples non représentatifs, en passant par tous les degrés d'appartenance intermédiaires. Ceci est appelé « gradient de représentativité ».

1.3.3. *Origine et goût dans le secteur agroalimentaire*

En agroalimentaire, le terme typicité est utilisé au détriment des termes typicalité et représentativité. Il est plus souvent fait allusion à la spécificité ou à l'originalité d'un type d'aliment vis à vis d'un autre. Rappelons que pour Baudouin (2003), originalité et typicité sont deux concepts différents.

Les aliments sont répartis en catégories plus ou moins étendues qui englobent des sous catégories, pouvant englober elles-mêmes de nouvelles subdivisions. Chaque segment catégoriel correspond à un concept. A titre d'exemple, la catégorie «vin de Chardonnay de Bourgogne » est incluse dans la catégorie « vin de Chardonnay » qui est, à son tour, comprise dans la catégorie « vin blanc ». Mais il ne va pas de soi que ces trois catégories, construites sur des allégations non sensorielles, constituent, sur le plan sensoriel, des entités propres.

Lorsqu'on s'intéresse à des produits alimentaires dits de tradition comme le vin, le fromage ou la charcuterie, une spécificité est souvent revendiquée en raison de l'utilisation de matières premières particulières, d'une production dans une aire géographique délimitée ou de l'usage de techniques d'élaboration inscrites dans une continuité historique. Dans le même temps, et sans que cela soit contradictoire, nous avons évoqué qu'une réelle variabilité existe au sein d'un espace produit donné. Elle est due à la fois à l'irrégularité de la matière première (variations saisonnières de l'alimentation du bétail, effets de millésime,...) et à des différences dans le savoir-

faire des producteurs et des transformateurs. A cet égard, les Appellations d'Origine Contrôlée (AOC) illustrent parfaitement cet état de fait. C'est d'ailleurs à ce sujet que se sont tenues à Montpellier en décembre 1993, les dixièmes Journées « *Sciences des Aliments* » de l'Association Française de Nutrition. Comme le soulignait Delort-Laval (1994), ces journées ont été consacrées à « *l'analyse de ce qui caractérise un produit d'appellation d'origine contrôlée, ce que certains chercheurs désignent sous le nom de typicité* ». Mais rappelons que les AOC constituent par définition un espace produit qui, précisément, répond à des indications de provenance, à une matière première très identifiée ainsi qu'à un savoir-faire pérennisé. En tout cela, l'AOC est spécifique. Pour autant, il n'est pas choquant de s'interroger sur le niveau de typicité ou de représentativité des différents membres d'une telle catégorie.

Selon Letablier et Nicolas (1994), la typicité résulte d'une conjonction entre origine et goût. La notion d'origine suppose que les produits typiques soient non seulement situés géographiquement mais qu'ils soient aussi l'expression d'un savoir-faire. Une origine technologique, spatiale et temporelle démontrée est nécessaire mais n'est pourtant pas suffisante pour considérer un produit comme typique. A cet égard, le cas du fromage de Beaufort est très éloquent. Un traceur relatif à l'origine du lait a été trouvé. Il s'agit d'une variante génétique de la caséine β présente à une concentration inhabituelle dans le lait provenant des vaches de race Tarentaise, seule race autorisée pour la production de Beaufort, mais très rare dans le lait des autres races laitières (Chamba *et al.*, 1994). Cet exemple est d'abord l'illustration d'une spécificité avant d'être celui d'une typicité. Il relève davantage d'une démarche d'authentification visant à prouver l'origine et l'itinéraire technologique du produit alimentaire étudié. Bien que spécifiques sur le plan physico-chimique, les fromages de Beaufort sont néanmoins susceptibles d'être répartis selon un gradient de représentativité. C'est donc bien le goût, au sens large, autant que l'origine qui fonde la notion de typicité.

Toujours d'après Letablier et Nicolas (1994), la typicité fait l'objet d'une construction sociale reconnue au sein d'une communauté de pensée formée des différents acteurs d'une filière, depuis les producteurs jusqu'aux consommateurs à condition qu'ils soient éduqués c'est-à-dire confrontés à plusieurs reprises à des produits reconnus comme typiques. Comme l'évoquait Teil (2001), le concept de typicité s'autoalimente puisqu'il est généré et amendé au fil des rencontres avec des

produits typiques. Enfin, la typicité est considérée par certains auteurs (Linden et Chamba, 1994 ; Salette, 1997) comme un des éléments de la qualité.

1.3.4. *Spécificité d'origine et spécificité sensorielle : la notion d'espace sensoriel propre*

a) *L'importance d'un jugement sensoriel*

Il existe un grand nombre d'études qui concernent la caractérisation sensorielle et/ou physico-chimique d'une catégorie d'aliments. La plupart de ces études s'appuient implicitement sur une hypothèse rarement vérifiée : la catégorie d'aliments étudiée est-elle associée à un espace sensoriel propre au sein duquel les produits partagent des caractéristiques sensorielles, des attributs, qui permettent de les reconnaître comme membres de la catégorie en question ?

Des caractérisations sensorielles et physico-chimiques ont été réalisées sur des vins appartenant à une appellation donnée, en l'occurrence Morgon, sans qu'ait été préalablement vérifié si les vins en question pouvaient être différenciés sensoriellement des vins relevant d'appellations voisines (Augris, 1994). Dans d'autres cas, la catégorie étudiée était basée sur la nature du cépage d'origine (Simpson et Miller, 1984 ; Paloc *et al.*, 1993 ; Alexandre *et al.*, 2003) mais les auteurs n'ont pas davantage pris soin de vérifier dans quelle mesure tout ou partie des résultats obtenus (descripteurs ou composés volatils) étaient propres au cépage étudié ou, au contraire communs à tous les vins. Dans d'autres cas, l'existence d'un espace sensoriel propre est présumée pour une catégorie d'aliment donnée. La question de la typicité par le goût devient alors légitime. Bien qu'appartenant à la catégorie en question, les échantillons constitutifs, rassemblés sur des critères non sensoriels, ne présentent, en effet, aucune garantie d'être sensoriellement typiques de la catégorie. Ainsi, Guichard *et al.* (1990), dans une étude sur l'arôme de l'abricot, ont montré que celui de certaines variétés était jugé non typique par un panel d'analyse sensorielle tandis que l'arôme d'autres variétés correspondait effectivement à la représentation de l'arôme d'abricot frais que partageaient les sujets. De même, Moio *et al.* (1993), ont montré que, dans la catégorie « vins de Chardonnay de Bourgogne » définie, une fois de plus, sur des critères non sensoriels, un tiers des vins était considéré, du point de vue sensoriel, comme atypiques. Dans cette étude, les auteurs ont aussi montré que, pour un

échantillonnage de vins de Chardonnay de Bourgogne comprenant des Appellations Régionales, Communales, Premier Cru et Grand Cru, chaque niveau d'appellation renfermait à la fois des vins reconnus comme typiques et atypiques que le degré de typicité n'était en rien corrélé au degré de prestige de l'appellation.

Certaines catégories d'aliments ont pourtant des caractéristiques sensorielles propres dont la spécificité est communément admise et les distingue des autres catégories. C'est le cas des vins élaborés à partir des vignes appartenant aux espèces *Vitis rotundifolia* ou, *Vitis Lambruscana* qui se trouvent caractérisés par des arômes animaux de type « chien mouillé » (foxy) et par la note caramel (candy) (Acree, 1993). Arrhenius *et al.* (1996) ont montré des spécificités locales pour trois des quatre régions viticoles californiennes étudiées grâce à l'analyse descriptive quantitative.

Dans une étude récente sur les rillettes du Mans de la Sarthe, Lassaut (2003) introduit une approche historique originale qui lui permet d'établir une correspondance entre des savoir-faire traditionnels et des caractéristiques sensorielles des produits. L'auteur réussit à montrer la spécificité sensorielle des rillettes du Mans de la Sarthe par opposition aux rillettes du Mans élaborées en dehors de la Sarthe. Cette distinction repose sur des différences dans la quantité de fibres de muscle et dans la couleur marron de celles-ci. Grâce à l'analyse historique, ces deux caractéristiques ont été respectivement associées au choix des viandes et au niveau de rissolage.

La démonstration de l'existence d'un espace sensoriel propre a des conséquences importantes. Elle accrédite toute approche ultérieure de nature sensorielle ou instrumentale visant à caractériser la catégorie circonscrite. Cela revient en fait à vérifier qu'à un espace produit, basé sur des indications technologiques ou spatiales tangibles, correspond aussi un espace sensoriel. Les limites de l'espace produit imposées par le critère retenu peuvent être très larges s'il s'agit d'étudier la couleur d'un vin ou son origine variétale. Elles peuvent être plus restrictives s'il est convenu de s'intéresser à une pratique œnologique, à une indication de provenance, à un groupe de millésimes ou à une marque commerciale. Dans tous les cas, on peut parler d'un critère d'éligibilité qui conduit à considérer que tel ou tel échantillon répond ou non au critère retenu. *A contrario*, les limites de l'espace sensoriel sont plus floues puisque les mêmes échantillons sont susceptibles

d'être répartis selon le continuum décrit par la théorie de Rosch allant des meilleurs au plus mauvais exemples de la catégorie considérée.

Si l'on veut enfin extrapoler les résultats obtenus pour un groupe d'échantillons à la catégorie toute entière, il convient de s'intéresser à ceux qui réunissent, au plus haut degré, les caractéristiques de la catégorie, à ceux qui en sont donc les plus représentatifs.

b) Qui est en mesure d'apporter un tel jugement ?

Sauvageot (1994) souligne que seuls les individus détenteurs d'une expertise sont prédisposés à se prononcer sur le niveau de typicité d'un aliment. Salette (1997) indique que le jugement sensoriel de la typicité doit être apporté par un jury à condition qu'il soit constitué d'individus dotés d'aptitudes pour l'évaluation sensorielle, notamment en terme de reconnaissance et de mémorisation, et d'une connaissance robuste et partagée des échantillons de référence. En d'autres termes, un tel jury doit posséder des références communes de jugement.

Cette expertise est acquise lors d'expositions répétées au produit et dépend du nombre et de la diversité de ces expositions (Homa et Vosburgh, 1976 ; Homa, 1978 ; Homa et Cultice, 1984). A ce titre, le consommateur final peut acquérir le niveau d'expertise requis et donc devenir apte à juger du degré de typicité à condition qu'il consomme régulièrement le produit alimentaire évalué. La participation de consommateurs à un tel jury dépend aussi du segment catégoriel auquel le jury est confronté. Dans le cas des études sur la typicité de l'abricot et du Cheddar, Guichard *et al.* (1990) comme Dacremont et Vickers (1994) ont respectivement fait appel à un jury de consommateurs réguliers de ces deux catégories d'aliment. Dans le cas du vin, supra catégorie complexe et d'approche plus difficile car très subdivisée, les auteurs préfèrent souvent confier le jugement de la typicité à des professionnels : œnologues, producteurs de vin, négociants, courtiers, sommeliers (Moio *et al.*, 1993 ; Martin *et al.*, 1992). Ceux-ci ont acquis leur expertise grâce à un apprentissage intentionnel fondé sur une formation théorique et un entraînement perceptif quasi quotidien. Dans l'exercice de leur profession, ils sont, en effet, fréquemment amenés à déguster des vins afin de prendre des décisions d'ordre technique ou commercial. Ils connaissent, de surcroît, l'influence qu'exercent les différentes pratiques culturelles et œnologiques sur les caractéristiques sensorielles.

La particularité des sujets qui possèdent un niveau de connaissance élevé du produit étudié réside dans l'influence que pourrait exercer cette expertise sur leurs capacités perceptives et leurs réponses sensorielles. La question relative à l'aptitude et à l'organisation perceptive des experts, fait actuellement l'objet de recherches :

- experts et novices ne diffèrent pas en terme de sensibilité olfactive (Bende et Nordin, 1997 ; Parr *et al.*, 2002)
- il n'est pas démontré que les experts sont plus performants que des novices dans des tâches de discrimination. Bende et Nordin (1997) ont montré que les experts étaient légèrement supérieurs aux novices dans des tâches de discrimination d'odeurs familières.
- dès qu'il est question de verbaliser les perceptions, les experts sont, en revanche, plus performants que les novices. Cela peut être expliqué par une meilleure aptitude qu'ont les experts à générer des descripteurs précis inscrits dans un vocabulaire normé qu'ils partagent (Chollet et Valentin, 2000 ; Hughson et Boakes, 2001 ; Valentin *et al.*, 2003).
- l'organisation perceptive des experts est comparable à celle des novices. En effet Chollet et Valentin (2000) ont montré qu'experts et novices utilisaient le même nombre de dimensions pour créer un espace de similarité. Néanmoins, Beguin (1993) a montré que, même si les catégories formées par experts et novices coïncidaient, les experts étaient capables de catégoriser plus finement les arômes présentés par la création de plusieurs sous catégories à l'intérieur de catégories plus larges. Contrairement aux études précédentes, Solomon (1997) a montré que pour une tâche de tri avec des instructions identiques, les experts, contrairement aux novices, catégorisaient spontanément un groupe de vins en fonction de leur cépage d'origine. Il a alors supposé que, lors du processus d'apprentissage, le système de classement des experts était progressivement réorganisé pour que des attributs sensoriels correspondent à de nouveaux systèmes catégoriels, fondés, par exemple, sur l'origine variétale ou sur le degré de vieillissement.

Ce dernier point est particulièrement intéressant car, si comme le suggère Solomon (1997), l'expertise transforme le système de catégories les attributs perçus, cela signifie que les experts n'accordent pas la même importance à tous les attributs

perçus mais focalisent leur attention sur des attributs, ou des co-occurrences d'attributs, porteurs de l'information la plus pertinente pour répartir les vins dans des catégories repérées lors de l'apprentissage (Brochet, 2001 ; Hughson et Boakes, 2001). Ce comportement répond à un mécanisme que Lindsay et Norman (1977) avaient qualifié de « *top down* », qui se produit quand les aspects cognitifs dirigent la perception et conditionnent la réponse sensorielle. De plus, dans le domaine de l'œnologie, l'expert dispose de capacité de synthèse et aurait tendance à intégrer tout ou partie des composantes sensorielles pour en extraire trois impressions globales : l'intensité, la longueur en bouche et enfin l'harmonie des composantes qualifiée aussi d'équilibre. Les novices, n'ayant pas en mémoire le même système catégoriel que les experts, ignorent le rôle joué par ces attributs clés et vont, le plus souvent, baser leur classification sur les attributs les plus apparents, sur des repères sensoriels, comme le sont la note fruité ou l'intensité du sucré (Solomon, 1997). C'est ce que Lindsay et Norman (1977) avaient qualifié inversement de mécanisme « *bottom up* », c'est à dire que la réponse sensorielle est dirigée uniquement par les informations perceptives.

Le sujet novice, ou tout du moins, le consommateur non expert, va devoir fonder sa propre définition de la qualité sur ce qu'il est en mesure de reconnaître. La voie la plus simple passera alors par la recherche d'un repère sensoriel.

En ce qui concerne le jugement de la typicité, il est possible que les caractéristiques clés requises pour juger qu'un échantillon est plus ou moins typique ne soient pas assez apparentes pour qu'un novice les prenne en considération. Il se peut également que le jugement de typicité soit fondé sur une co-occurrence d'attributs assez subtile que le sujet novice risque de méconnaître bien qu'il consomme la catégorie d'aliments étudiée. En conséquence, la participation de consommateurs à des jurys destinés à évaluer le degré de typicité peut être envisagée sous certaines réserves : entretien préalable sur les habitudes alimentaires et sur le niveau de connaissance du produit testé.

c) *Méthodologies de l'évaluation sensorielle de la typicité*

Différentes approches ont été utilisées pour évaluer le degré de représentativité des échantillons proposés à l'analyse.

Dacremont et Vickers (1994) ont évalué la représentativité de différents Cheddar au moyen du *R-Index* (O'Mahony, 1988) calculé à partir des réponses données par un panel de consommateurs. Les sujets devaient indiquer si les fromages proposés correspondaient ou non à la représentation qu'ils se faisaient du fromage de Cheddar. Pour ce faire, quatre réponses possibles leur étaient proposées, une seule d'entre elles était permise :

- C'est du Cheddar, et j'en suis sûr.
- C'est du Cheddar, mais je n'en suis pas sûr.
- Ce n'est pas du Cheddar, et j'en suis sûr.
- Ce n'est pas du Cheddar, mais je n'en suis pas sûr.

Cette méthode, dérivée de la théorie de la détection du signal (Green et Swets, 1966), permet de quantifier le degré d'appartenance de chaque produit à la catégorie étudiée. Elle est adaptée à des panels de consommateurs, sans expérience requise en analyse sensorielle, puisqu'elle repose sur une tâche de catégorisation qu'ils effectuent spontanément au quotidien, sans y prendre garde. Une telle tâche est, à l'évidence, plus familière qu'une notation, par exemple, sur une échelle continue ou discontinue. L'inconvénient de cette méthode est que le calcul du niveau de bruit se fait en fonction des résultats obtenus pour l'échantillon considéré *a posteriori* comme étant le plus représentatif. Cela implique qu'il faut assurer au moins un échantillon très typique dans l'échantillonnage ce qui est impossible de garantir *a priori* car c'est la typicité des échantillons que l'on veut connaître.

Une autre approche consiste à demander aux sujets d'évaluer directement le niveau de typicité des produits sur une échelle linéaire continue ou discontinue. Moio *et al.* (1993) ont, par exemple, eu recours à une échelle structurée à trois points (très typique, moyennement typique et pas typique) pour évaluer la typicité de 23 vins de Chardonnay de Bourgogne. Martin *et al.* (1992) ont utilisé une échelle structurée à cinq points pour évaluer la typicité de vins vieilliss sous voile de levures. Enfin, Guichard *et al.* (1990) ont adopté une échelle non structurée bornée à gauche par « odeur pas typique » et à droite par « odeur très typique » pour évaluer la typicité aromatique de six différentes variétés d'abricot.

Il est intéressant de souligner qu'au travers de ces quatre exemples, deux stratégies très différentes dans la composition de l'échantillonnage ont été adoptées.

Dans trois cas sur quatre, tous les échantillons appartiennent à la même catégorie d'aliments : celle des vins de Chardonnay de Bourgogne, des flor-sherries ou des abricots. Dans l'étude de Moio *et al.* (1993), le dispositif permet aux experts de classer les vins présentés du plus typique au moins typique sans qu'il soit possible de mettre en évidence un espace sensoriel propre aux vins de Chardonnay de Bourgogne dans la mesure où tous les échantillons présentés relèvent de cette catégorie. Les vins étudiés partagent-ils avec d'autres vins issus d'autres catégories tout ou partie de leurs attributs sensoriels ? Le dispositif ne permet pas d'y répondre. Il en va de même pour les résultats de Martin *et al.* (1992) ou pour ceux de Guichard *et al.* (1990). Ces exemples constituent une parfaite illustration des conditions dans lesquelles il est le plus habituel d'évaluer la typicité d'une catégorie d'aliments. C'est ce que précisait Teil (2001) lorsqu'elle écrit que « *la typicité délimite des produits comparables* ». Au sujet des vins, Salette (1997) souligne que « *la typicité est une représentation de la diversité, d'un ensemble de styles* ». Le style, comme nous l'avons indiqué précédemment, est l'expression de l'itinéraire technique délibérément adopté par le vinificateur. Salette (1997) poursuit : « *Le style appartient en propre à un individu vin, alors que ce même individu partage avec d'autres individus comparables plusieurs caractères qui les rattachent à un même type : la typicité leur est commune.* ». Il apparaît que le niveau de typicité, lorsqu'il est évalué sur un mode direct, est strictement étudié au sein d'une seule et même catégorie d'aliments dont la nature est indiquée clairement aux membres du jury.

En revanche, dans l'étude sur le fromage de Cheddar menée par Dacremont et Vickers (1994), les auteurs ont choisi d'inclure d'autres fromages que le Cheddar pour près de 50% de l'échantillonnage. Sur un total de 16 fromages étudiés, 7 étaient des non Cheddar : Gouda, Asiago, Brick Crystal Farm, Colby, Gloucester et deux fromages industriels. Tous appartenant à la même supra catégorie que les Cheddar. Ils étaient, à ce titre, les mieux placés pour relever le déficit de la confrontation : ni identiques, ni trop différents. Les auteurs ont montré que la plupart des fromages jugés comme étant du Cheddar l'était effectivement (9 sur 10) et inversement (5 sur 7). Néanmoins, un seul des Cheddar n'a pas été reconnu comme tel, tandis qu'un non Cheddar a été pris pour du Cheddar. Ces zones de confusion, dans un sens ou dans l'autre, sont pleinement compatibles avec la théorie de Rosch mais ne peuvent être observées qu'à la condition de réunir des représentants de l'espace produit évalué et d'espaces produit voisins. Ce dispositif s'accompagne

d'une prise de risque plus importante qu'un dispositif construit sur un seul espace produit mais offre l'avantage de mettre en évidence à la fois un gradient de typicité et, le cas échéant, l'existence d'une typicité sensorielle qui se superpose, à quelques exceptions près, à la spécificité d'origine.

1.4. Applications à l'étude des vins issus du cépage Chardonnay

Trois hypothèses sur lesquelles reposent la suite de l'étude doivent être vérifiées :

1. Il existe un concept sensoriel relatif aux vins issus du cépage Chardonnay. Cette hypothèse revient à vérifier s'il existe un espace sensoriel au sein duquel prédomine cette catégorie de vins.
2. Le concept en question est principalement fondé sur des attributs olfactifs
3. Le concept en question est basé sur des similarités perceptives reconnues par des consommateurs naïfs.

Pour vérifier la première hypothèse, conformément aux travaux de Dacremont et Vickers (1994), un ensemble de vins blancs a été réuni parmi lesquels figuraient des vins issus du cépage Chardonnay et des vins issus d'autres cépages blancs. Pour les raisons évoquées précédemment, nous avons fait le choix de travailler avec un panel d'experts.

Pour vérifier la seconde hypothèse, les experts ont été amenés à travailler selon deux modalités indépendantes l'une de l'autre. Tous les vins ont ainsi été évalués de façon orthonasale (au nez) puis de façon globale (au nez et en bouche).

Pour vérifier la troisième hypothèse, nous avons mis en place un test de tri non verbal confié à des sujets novices. Le tri non verbal est un test simple et rapide utilisé pour évaluer la similarité perceptive au sein d'un échantillon de taille compatible avec la tâche à accomplir (Lawless et Glatter, 1990 ; Solomon, 1997 ; Piombino *et al.*, 2004).

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Mise en évidence d'un espace sensoriel propre aux vins issus du cépage Chardonnay

2.1.1. *Nature des vins*

Quarante-huit vins blancs, disponibles sur le marché, ont été étudiés. Vingt neuf d'entre eux provenaient de raisin de Chardonnay et dix neuf d'autres variétés de raisins blancs. Le code, le cépage, le millésime et l'origine géographique de chaque vin sont donnés dans le tableau 3. La sélection de ces vins a été faite à partir de sept critères d'égale importance. Chaque vin devait satisfaire à l'ensemble de ces sept critères :

- vins français provenant de différentes régions viticoles : Bourgogne, Vallée de la Loire, Languedoc, Alsace, Bordelais et Vallée du Rhône
- vins élaborés à partir d'un unique cépage (à une exception près)
- vins jeunes, dont le degré d'évolution n'excédait pas deux ans (millésimes 1999 ou 2000), l'étude ayant été conduite en 2001
- vins tranquilles
- vins secs contenant moins de 3 g/l de sucres réducteurs
- vins dont les itinéraires techniques ont été menés en matériau inerte, sans aucun contact avec le bois pour tout ou partie de la cuvée
- vins issus des palmarès de deux concours (éditions 2001) : 14 vins médaillés au concours "Chardonnay du monde ®" et 34 vins médaillés au "Concours Général Agricole" de Paris, ceci afin de garantir *a priori* l'absence de défauts notables.

Pour les vins issus du "Concours Général Agricole", un entretien téléphonique auprès des producteurs a permis de vérifier si les vins étaient conformes aux critères prédéfinis. Pour les vins issus du concours "Chardonnay du monde ®", il nous a été possible d'avoir accès aux bases de données signalétique et sensorielle. Certains vins déclarés comme n'ayant pas été vinifiés en fûts de chêne, ont pourtant été

Tableau 3 : Caractéristiques des vins étudiés.

| Code (*) | millésime | cépage | Indications de provenance (AOC-Vin de Pays) | origine | Code (*) | Millésime | Cépage | Indications de provenance (AOC-Vin de Pays) | origine |
|----------|-----------|------------|---|---------|----------|-----------|---------------------------|---|---------|
| C1* | 1999 | Chardonnay | Bourgogne | B | C25 | 2000 | Chardonnay | Vin de pays du Jardin de la France | VL |
| C2* | 1999 | Chardonnay | Bourgogne Côtes d'Auxerre | B | C26 | 2000 | Chardonnay | Vin de pays d'Oc | L |
| C3 | 1999 | Chardonnay | Chablis | B | C27* | 2000 | Chardonnay | Vin de pays d'Oc | L |
| C4 | 2000 | Chardonnay | Mâcon Charnay | B | C28* | 2000 | Chardonnay | Vin de pays du Jardin de la France | VL |
| C5 | 2000 | Chardonnay | Mâcon villages | B | C29 | 2000 | Chardonnay | Vin de pays d'Oc | L |
| C6* | 1999 | Chardonnay | Chablis | B | A1 | 1999 | Aligoté | Bourgogne Aligoté | B |
| C7* | 1999 | Chardonnay | Chablis | B | A2* | 2000 | Aligoté | Bourgogne Aligoté | B |
| C8 | 1999 | Chardonnay | Chablis | B | H1* | 1999 | Chenin | Vouvray | VL |
| C9* | 2000 | Chardonnay | Mâcon Charnay | B | H2 | 2000 | Chenin | Chinon | VL |
| C10 | 1999 | Chardonnay | Mâcon villages | B | H3 | 1999 | Chenin | Vouvray | VL |
| C11 | 1999 | Chardonnay | Pouilly-Fuissé | B | M1* | 1999 | Marsanne | St Peray | VR |
| C12 | 1999 | Chardonnay | Chablis | B | B1 | 2000 | Melon de Bourgogne | Muscadet coteaux de la Loire | VL |
| C13 | 1999 | Chardonnay | Chablis | B | B2* | 2000 | Melon de Bourgogne | Muscadet | VL |
| C14* | 2000 | Chardonnay | Mâcon | B | B3* | 1999 | Melon de Bourgogne | Muscadet Sèvre et Maine | VL |
| C15* | 1999 | Chardonnay | Mâcon Uchizy | B | P1 | 2000 | Pinot Blanc | Pinot blanc | A |
| C16 | 1999 | Chardonnay | Petit Chablis | B | P2 | 2000 | Pinot Blanc | Pinot blanc | A |
| C17 | 1999 | Chardonnay | Bourgogne Epineuil | B | P3 | 1999 | Pinot Blanc | Pinot blanc | A |
| C18* | 1999 | Chardonnay | Chablis | B | SS | 2000 | Sauvignon blanc /Sémillon | Entre deux Mers | BO |
| C19 | 1999 | Chardonnay | Viré-Clessé | B | S1 | 2000 | Sauvignon blanc | Menetou-Salon | VL |
| C20* | 2000 | Chardonnay | Vin de pays d'Oc | L | S2 | 2000 | Sauvignon blanc | Pouilly-Fumé | VL |
| C21 | 2000 | Chardonnay | Vin de pays du Jardin de la France | VL | S3 | 2000 | Sauvignon blanc | Graves de Vayres | BO |
| C22 | 1999 | Chardonnay | Vin de pays de Vendée | VL | S4* | 2000 | Sauvignon blanc | Touraine | VL |
| C23 | 2000 | Chardonnay | Vin de pays d'Oc | L | Y1 | 2000 | Sylvaner | Sylvaner | A |
| C24 | 2000 | Chardonnay | Vin de pays d'Oc | L | Y2* | 1999 | Sylvaner | Sylvaner | A |

(1): B=Bourgogne, VL= Vallée de la Loire, L=Languedoc, VR= Vallée du Rhône, A=Alsace, BO= Bordeaux. (*) vins retenus pour le tri non verbal

écartés de l'échantillonnage après consultation des résultats de la dégustation où figuraient pourtant des descripteurs de type boisé (bois, grillé, vanille, café,...).

La combinaison de ces différents critères a exercé une forte pression de sélection qui a limité notre choix. Etre parvenu à réunir un échantillonnage de 48 vins était donc inhérent aux conditions de sélection.

2.1.2. *Le panel d'experts*

Vingt-huit sujets (5 femmes, 23 hommes, âge moyen : 52 ans), ont participé à cette étude. Tous avaient fait partie, à plusieurs reprises, du jury d'experts du concours "Chardonnay du monde ®" fondé en 1994. A ce titre, ils avaient été amenés à évaluer de nombreux vins de Chardonnay qui se distinguaient les uns des autres, à la fois par leurs origines viticoles, française ou étrangère, mais aussi par leurs expressions sensorielles. En outre, tous exerçaient une profession dans le secteur œnologique (producteurs, négociants, œnologues, courtiers, commerciaux) dans un rayon d'environ 200 km autour de Beaune.

2.1.3. *Méthodologies sensorielles*

Le panel a été subdivisé, selon la disponibilité de chacun, en trois groupes, respectivement, de 10, 8 et 10 personnes. Chaque groupe a participé à deux séances d'analyse sensorielle de deux heures. Au cours de chaque séance, un ensemble de 24 vins a été proposé en respectant une proportion équivalente de vins issus ou non du cépage Chardonnay (respectivement 14/10 et 15/9 pour la première et la seconde séance). Les vins ont été servis à température ambiante (19°C, température de la salle climatisée) dans des verres noirs standardisés (AFNOR, 2002a), codés par trois chiffres et couverts par une boîte de Pétri. Les échantillons ont été servis de façon monadique dans un ordre de présentation équilibré en tenant compte des effets d'ordre (MacFie *et al.*, 1989). Chaque sujet disposait d'un ordre de présentation des vins qui lui était spécifique. Les séances ont eu lieu dans la salle d'analyse sensorielle du Bureau Interprofessionnel des Vins de Bourgogne, à Beaune. Cette salle répondait aux consignes prescrites par la norme AFNOR (2002b) relative à l'installation de ce type d'équipement.

Les échantillons ont été évalués selon deux modalités. Dans un premier temps, il était demandé aux sujets d'évaluer les vins par voie orthonasale. Dans un deuxième temps, les mêmes vins étaient évalués de façon globale, à la fois au nez et en bouche. Chaque séance était organisée de la façon suivante :

- évaluation de 12 vins par voie orthonasale
- pause de 10 minutes (les sujets restaient en salle)
- évaluation globale des 12 même vins, présentés dans un ordre différent avec les mêmes codes
- pause de 20 minutes (les sujets sortaient de la salle)
- évaluation des 12 autres vins par voie orthonasale
- pause de 10 minutes (les sujets restaient en salle)
- évaluation globale des 12 même vins présentés dans un ordre différent avec les mêmes codes

Avant chaque séance, deux bouteilles de chaque vin conservées dans une cave thermo-régulée à 12°C étaient apportées dans la salle de préparation climatisée à 19°C. Une des deux bouteilles était débouchée et dégustée par les animateurs afin de s'assurer de l'absence de tout défaut. Dans le cas contraire, la seconde bouteille était alors testée. Il n'a jamais été nécessaire de recourir à une troisième bouteille. Les 12 premiers vins étaient servis à l'aide d'une boule doseuse de 25 ml. Les verres codés étaient ensuite disposés sur autant de plateaux qu'il y avait de sujets, chaque plateau étant muni d'une feuille où figurait l'ordre de présentation relatif à l'évaluation orthonasale propre à chaque sujet. En salle, entre les évaluations par voie orthonasale et globale, les échantillons, une fois testés, étaient replacés au fur et à mesure sur le plateau muni, cette fois, d'une nouvelle feuille où figurait l'ordre de présentation relatif à l'évaluation globale. Cette opération était répétée pour les 12 autres vins. Leur préparation était assurée pendant qu'avait lieu l'évaluation des 12 premiers. Un tel dispositif a nécessité la participation de trois personnes pour le service et l'animation des séances.

Ce dispositif a été établi afin de garantir l'indépendance entre les réponses données par les sujets lors des évaluations orthonasale et globale. Théoriquement, il aurait été préférable d'attribuer des codes spécifiques à chaque mode d'évaluation mais cela aurait considérablement alourdi le dispositif (nombre de verres, volumes de vins, temps de préparation). Il était en revanche demandé aux sujets de ne rien inscrire d'autre que les notes sur les échelles.

Les sujets disposaient d'un gobelet rempli d'eau, d'une serviette, d'un stylo, d'un questionnaire, et d'une feuille de réponse où figurait l'ordre de présentation des 12 vins, propre à chaque sujet et à chaque modalité d'évaluation. Pour chaque modalité d'évaluation, une nouvelle feuille de réponse était donc distribuée. Le questionnaire présenté aux sujets était le suivant :

« Imaginez que vous deviez expliquer à un ami ce qu'est un vin issu du cépage Chardonnay. Pour lui expliquer, vous avez la possibilité de lui faire déguster un vin. Pour chaque vin qui vous sera présenté nous vous demandons de répondre à la question suivante : Considérez-vous que ce vin est un bon ou un mauvais exemple pour expliquer à votre ami ce qu'est un vin issu du cépage Chardonnay ?

Les vins blancs que vous allez déguster ont été vinifiés en matériau inerte (millésimes 1999 et 2000). Certains sont issus du cépage Chardonnay et les autres de différents cépages blancs. Ces vins proviennent de différentes régions françaises.

Pour des raisons diverses liées aux pratiques culturelles ou œnologiques, il n'est pas exclu qu'un vin de Chardonnay ne vous semble pas un bon exemple de ce que ce cépage peut permettre d'obtenir, et qu'à l'inverse, un vin provenant d'un autre cépage puisse vous sembler un bon exemple. C'est votre appréciation personnelle qui nous intéresse. »

Les sujets devaient répondre sur une feuille comportant 12 échelles linéaires non structurées de 110 mm relatives à chacun des 12 vins évalués successivement. L'extrémité gauche de chaque échelle correspondait à la borne « très mauvais exemple de vin de Chardonnay » et l'extrémité droite à la borne « très bon exemple de vin de Chardonnay ». Les feuilles ont été éditées grâce au logiciel « Fizz papier® » (Biosystèmes, Couternon, France). Pour chacune des deux modalités d'évaluation, il était demandé au sujet d'indiquer par un trait vertical la position occupée selon lui par chacun des 12 vins sur chacune des 12 échelles.

2.1.4. Analyses statistiques

La distance entre la borne gauche et le trait indiqué par le sujet a été convertie en une note comprise entre 0 et 10 grâce à un système de lecture optique piloté par le logiciel « Fizz papier® ». Les analyses en composantes principales (ACP) ont été effectuées grâce au logiciel Winstat (version 2.0, CIRAD, Montpellier, France). Les coefficients de concordance de Kendall et l'analyse de la variance ont été réalisés avec Statistica® 6.0 (StatSoft, Maisons-Alfort, France)

2.2. Evaluation de la similarité perceptive par un panel de novices

2.2.1. *Les vins*

Un sous-ensemble de 18 vins sélectionnés parmi les 48 vins de l'échantillonnage initial a été formé à partir des résultats relatifs à l'évaluation orthonasale obtenus lors de la mise en évidence de l'espace sensoriel propre. Ces vins sont indiqués par un astérisque dans le tableau 3. La sélection des 18 vins reposait sur quatre critères complémentaires :

- qu'ils appartiennent aux deux populations de vins opposées relatives aux bons et aux mauvais exemples de vins de Chardonnay,
- qu'ils illustrent les quatre cas de figure rencontrés : vins de Chardonnay reconnus comme de bons et de mauvais exemples, et inversement, vins de non Chardonnay reconnus comme de bons et de mauvais exemples,
- que les effectifs propres à chaque cas soient équilibrés, dans la mesure du possible.
- Que l'échantillonnage ait un effectif compatible avec une épreuve de tri non verbal. Il faut souligner, à ce titre, que les 18 vins retenus ont fait par la suite l'objet d'une analyse olfactométrique. Le sous-ensemble des 18 vins sélectionnés est présenté en détail dans le paragraphe 3.2.1. (tableau 7).

2.2.2. *Le jury*

Le jury était constitué d'un panel de 20 sujets (12 femmes, 8 hommes, âge median : 28 ans). Il était composé de quatre membres de l'UMR Arômes et de seize sujets externes. Tous étaient consommateurs occasionnels de vins blancs.

2.2.3. *Méthodologie sensorielle*

Les échantillons (25 ml) ont été présentés à température ambiante (19°C) en verres noirs standardisés AFNOR (2002a) couverts d'une boîte de Pétri et codés par un numéro à trois chiffres. Les échantillons étaient présentés selon un carré latin généré à l'aide du logiciel FIZZ® (Biosystèmes, Couternon, France). La tâche reposait exclusivement sur une évaluation par voie orthonasale. Les sujets devaient, dans un premier temps, sentir une seule fois chaque échantillon en respectant l'ordre de présentation. Ils pouvaient ensuite les sentir de nouveau dans l'ordre qui leur convenait, autant de fois qu'ils le souhaitaient. Il était demandé aux sujets de

regrouper les échantillons en se basant sur leur similarité d'odeur. Chaque sujet pouvait former autant de groupes qu'il lui semblait nécessaire.

Cette épreuve de tri non verbal s'est déroulée dans une des salles d'analyse sensorielle de l'UMR Arômes dont les caractéristiques répondent aux consignes prescrites par la norme AFNOR (2002b) relative à l'installation de ce type d'équipement.

2.2.4. Analyses statistiques

Dans un premier temps, une matrice de co-occurrence a été établie. Elle indique le nombre de fois où deux vins différents ont été placés dans le même groupe par les membres du panel. Une analyse multidimensionnelle, appelée « Multidimensional Scaling » (MDS), a été réalisée à partir de cette matrice. Cette analyse permet d'obtenir une représentation dans l'espace des similarités entre les 18 vins.

Deux approches ont été utilisées afin de mettre en évidence d'éventuelles relations entre les niveaux de typicité des vins obtenus par le panel d'experts lors de l'évaluation orthonasale et les coordonnées des vins dans l'espace de similarité d'odeur à trois dimensions, généré par les novices. La première approche reposait sur la réalisation d'une classification hiérarchique en utilisant les distances euclidiennes entre les coordonnées des vins dans l'espace de similarité. Ce type d'analyse, basée sur le critère du saut de Ward, met en évidence des groupes d'échantillons et permet de vérifier, *a posteriori*, si les groupes de vins constitués se superposent avec ceux que les experts avaient respectivement reconnus comme de bons et de mauvais exemples de vins de Chardonnay.

La deuxième approche visait à révéler des liens plus subtils entre les deux types de données. Elle reposait sur la réalisation d'une régression linéaire multiple entre les notes d'exemplarité moyennes obtenues pour chacun des vins par les experts et les coordonnées de ces mêmes vins sur les trois premiers axes de l'analyse MDS.

La classification hiérarchique a été réalisée à l'aide du logiciel Statistica 6.0 (StatSoft, Maisons-Alfort, France). L'analyse MDS et la régression linéaire multiple ont été réalisées avec le logiciel SAS 6.0 (Statistical Analysis System Institute Inc., Cary, NC, USA).

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Mise en évidence d'un espace sensoriel propre aux vins issus du cépage Chardonnay

La question posée attire l'attention des sujets sur le caractère exemplaire des 48 vins présentés compte tenu des représentations qu'ils se sont forgées au fil des rencontres avec les vins issus du cépage Chardonnay dans leur grande diversité. La question conduit le sujet à se projeter dans la situation où il se trouverait s'il était amené à choisir un des vins comme étant celui qui réunit, au plus haut degré, les traits, les caractéristiques de la catégorie considérée. S'il s'agit d'expliquer à quelqu'un ce qu'est la forme idéale d'un vin issu du cépage Chardonnay, ne vaut-il pas mieux, dans un premier temps, plutôt qu'un long discours, le lui faire déguster ? Tel était le contexte dans lequel le sujet a été amené à se projeter. Cette mise en situation est totalement indépendante de la nature des vins sur lesquels le sujet doit apporter un jugement. A supposer que les vins appartiennent à la même catégorie, qu'ils soient en l'occurrence issus du même cépage, le sujet aurait pu, tout autant, répondre à la question. Il est alors clair que, bien que le terme ne soit pas explicitement indiqué, le jugement aurait été strictement fondé sur le niveau de typicité puisqu'il est question de « sélectionner » le vin ou le groupe de vins le plus représentatif, le modèle idéal. Il y a même avantage à ne pas directement utiliser le mot typicité. Parfois galvaudé, assurément multidimensionnel, le terme typicité souffre du manque d'une définition partagée par tous les professionnels. Il arrive même qu'il fasse l'objet de polémique, sinon de débat. Dans notre cas, tous les vins n'appartenaient pas à la même catégorie dans la mesure où certains d'entre eux étaient issus d'autres cépages blancs que le Chardonnay. Le jugement porté par les sujets continue de renseigner implicitement sur le niveau de typicité puisque la question reste la même mais il apporte un éclairage nouveau qui touche au spécifique. Il permet de vérifier, de surcroît, si la spécificité sensorielle se confond, et à quel degré, avec la spécificité d'origine. Là encore, le terme spécificité n'est pas mentionné dans la question posée mais l'échelonnement des vins d'origine variétale différente, du meilleur exemple au plus mauvais, offre des informations complémentaires que n'aurait pas offert un échantillonnage homogène.

3.1.1. Vérification du consensus entre les experts

Avant de s'intéresser au degré de consensus entre les sujets, il est intéressant de visualiser la façon dont ils ont utilisé l'échelle de positionnement. Sur les figures 1a et 1b sont représentés les médianes, les écarts interquartiles et les étendues des notes attribuées par chacun des sujets pour les deux modalités d'évaluation. Les données brutes sont présentées en annexes 1 et 2. Les graphiques montrent que tous les sujets n'utilisent pas l'échelle de la même façon. Certains experts n'ont pas utilisé la totalité de l'échelle. Le sujet 27 a, par exemple, tendance à n'utiliser que la partie droite de l'échelle, c'est-à-dire qu'il répartit la majorité des vins sur un segment à la fois restreint et décalé vers l'extrémité relative aux bons exemples. *A contrario*, le sujet 1 et, dans une moindre mesure, les sujets 8 et 2, utilisent de préférence la partie gauche de l'échelle et ont tendance à positionner les vins vers l'extrémité relative aux mauvais exemples.

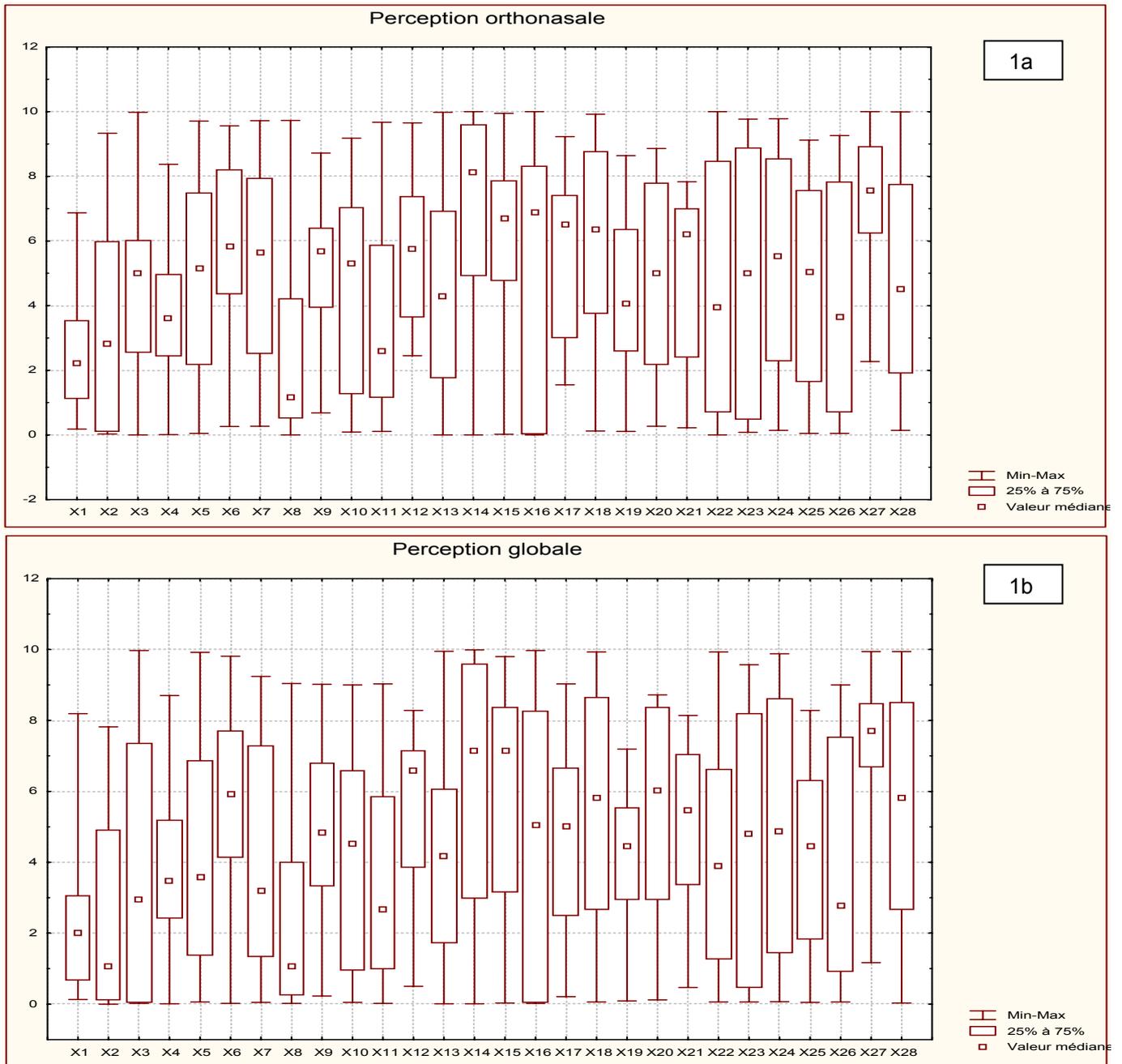


Figure 1a et b : Médiannes, écarts interquartiles et étendues des notes données par chaque sujet, par perception orthonasale (a) et globale (b).

D'autres sujets comme le 4, le 12 ou le 19 ont plutôt tendance à concentrer leurs notes au milieu de l'échelle. Il est intéressant de souligner que les façons particulières qu'ont les sujets d'utiliser l'échelle s'observent, dans la plupart des cas, indifféremment de l'évaluation, orthonasale ou globale. Cela tend à démontrer que la répartition des vins sur l'échelle de positionnement traduit un effet sujet qui se manifeste quel que soit le mode d'évaluation. En revanche, certains sujets n'utilisent pas l'échelle de la même manière selon qu'ils s'intéressent à la modalité orthonasale

ou globale. Le sujet 3 se limite à des notes intermédiaires pour la perception orthonasale mais élargit et déplace son utilisation de l'échelle vers la borne très mauvais exemple pour la perception globale. L'effet contraire est observé pour le sujet 22 qui réduit son spectre de notation lors de l'évaluation globale.

Pour vérifier l'existence d'un consensus entre les experts, une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée pour chaque modalité d'évaluation. Afin de réduire l'effet des différences relatives à l'utilisation de l'échelle, les ACP ont été réalisées sur les matrices centrées réduites experts/vins (respectivement variables et individus). Pour les deux modalités (perception orthonasale et perception globale), le plan formé par les deux premiers axes explique respectivement 32,7% et 35,6% de la variance (figures 2a et 2b).

La principale information tirée de ces graphiques est que, dans les deux cas, les 28 experts sont tous placés du côté positif de l'axe 1, qui, à lui seul, représente respectivement 24,7% et 27,5% de la variance totale pour les évaluations orthonasale et globale. Cela signifie qu'il existe une corrélation entre tous les sujets. Les différences interindividuelles apparaissent sur l'axe 2.

Pour avoir une indication chiffrée de l'accord entre les experts, les coefficients de concordance de Kendall (w) ont été calculés ($w_{\text{orthonasale}} = 0.213$, $w_{\text{globale}} = 0.254$, $p < 0.001$) pour les deux modalités d'évaluation. Dans les deux cas, le coefficient est significatif ce qui confirme, malgré quelques désaccords ponctuels, qu'un consensus domine entre les experts. Les deux coefficients de concordance de Kendall ont des valeurs très voisines. L'information supplémentaire apportée aux sujets par la mise en bouche ne joue donc quasiment pas sur l'accord entre les experts. Ces résultats contrastent avec ceux obtenus par Candelon *et al.* (2004) qui, lors d'une étude de même nature sur les vins issus du cépage Sciaccarello, ont obtenu un coefficient de Kendall pour la modalité globale 1,65 fois supérieur à celui obtenu pour la modalité orthonasale. Cela semble suggérer, qu'à la différence des vins issus du cépage Sciaccarello, les attributs sensoriels sur lesquels reposent la reconnaissance des vins de Chardonnay, relèvent principalement des perceptions de nature olfactive.

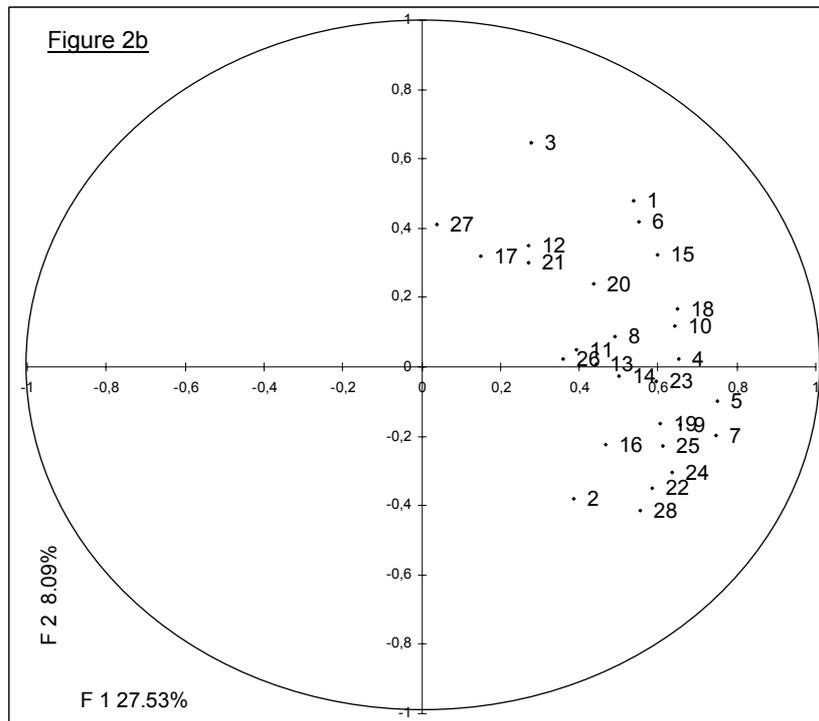
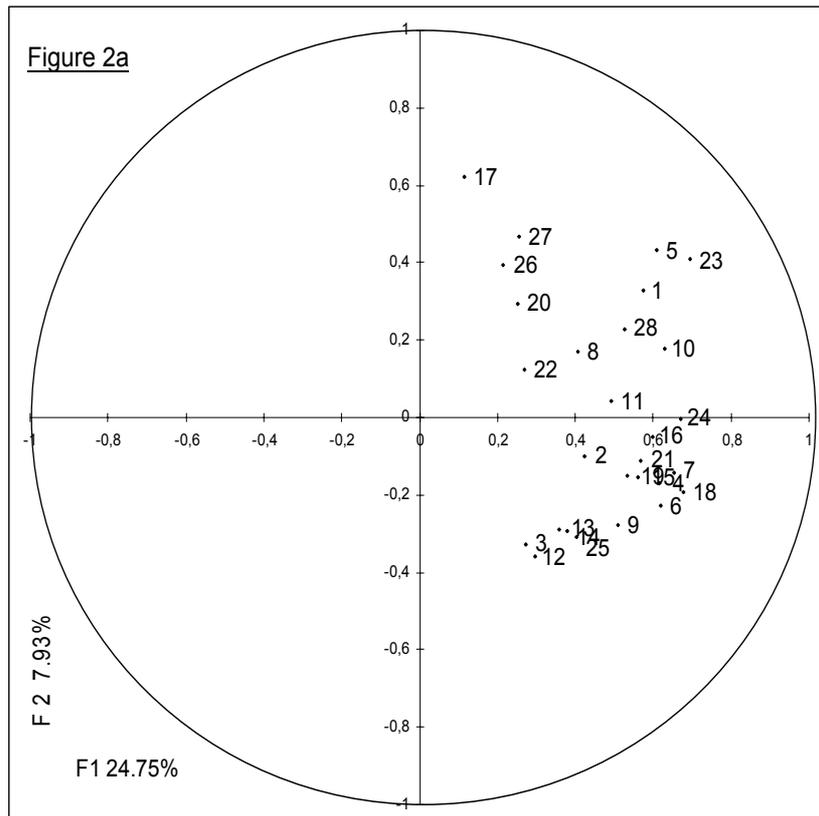


Figure 2, a et b : Cercles de corrélation de l'ACP pour la perception orthonasale (a) et globale (b).

Cette analyse du consensus nous permet de conclure que malgré des désaccords ponctuels, les 28 sujets partagent des références de jugement sur ce qu'est un bon et un mauvais exemple de vin issu du cépage Chardonnay. Il nous sera donc possible de considérer, lors des analyses ultérieures, les moyennes des notes obtenues pour chaque vin par le panel d'experts.

3.1.2. Répartition des vins sur l'échelle de notation

Les figures 3a et 3b représentent les cartes sensorielles des vins (individus) relatives aux deux ACP. Les codes des vins sont ceux qui figurent dans le tableau 3. En évaluation orthonasale et, plus encore, en évaluation globale, les 48 vins se répartissent principalement le long de l'axe 1. Les coefficients de corrélation entre les coordonnées sur l'axe 1 et les moyennes des notes attribuées par le panel d'experts ont été déterminées : $r = 0,99$, $p < 0,0001$ pour l'évaluation orthonasale ; $r = 0,98$, $p < 0,0001$ pour la perception globale. Ces résultats montrent que l'axe 1 est la stricte représentation du niveau de typicité et oppose, par conséquent, les vins considérés collectivement comme de bons exemples, situés sur la partie positive de l'axe, à ceux notés comme de mauvais exemples localisés sur la partie négative de l'axe. Ce résultat est logique dans la mesure où les vins ne sont évalués que sur un seul critère, leur niveau de typicité.

L'axe 2 représente le désaccord entre les juges. L'interprétation conjointe de la carte d'experts (figures 2a et 2b) avec la carte de vins correspondante (figures 3a et 3b) nous renseigne à la fois sur l'identité des sujets en désaccord et sur la nature des vins sur lesquels portent ces désaccords. Pour la modalité orthonasale, il existe désaccord entre le sujet 17 et les sujets 3 et 12. Le premier a jugé le vin C19 très peu représentatif tandis que les sujets 3 et 12 l'ont jugé plutôt représentatif. La situation inverse s'est produite pour le vin B1. Des désaccords ponctuels peuvent être aussi observés pour la modalité globale. C'est par exemple le cas entre le sujet 3 d'une part et les sujets 2, 22 et 28 de l'autre. Ce désaccord porte essentiellement sur les vins C24, C26 et C20 (les données brutes sont présentées dans l'annexe 1). Ces désaccords ponctuels témoignent des différences d'opinion entre certains experts sur des vins difficiles à juger.

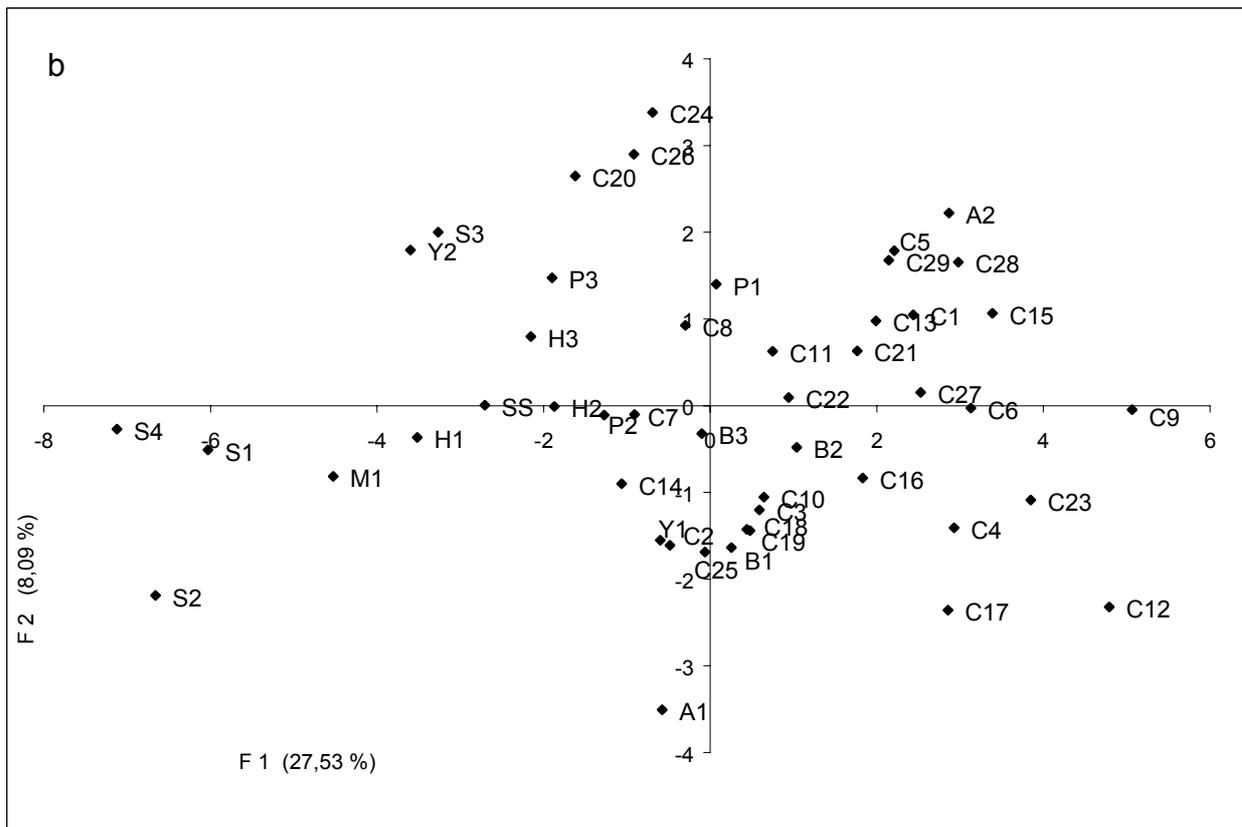
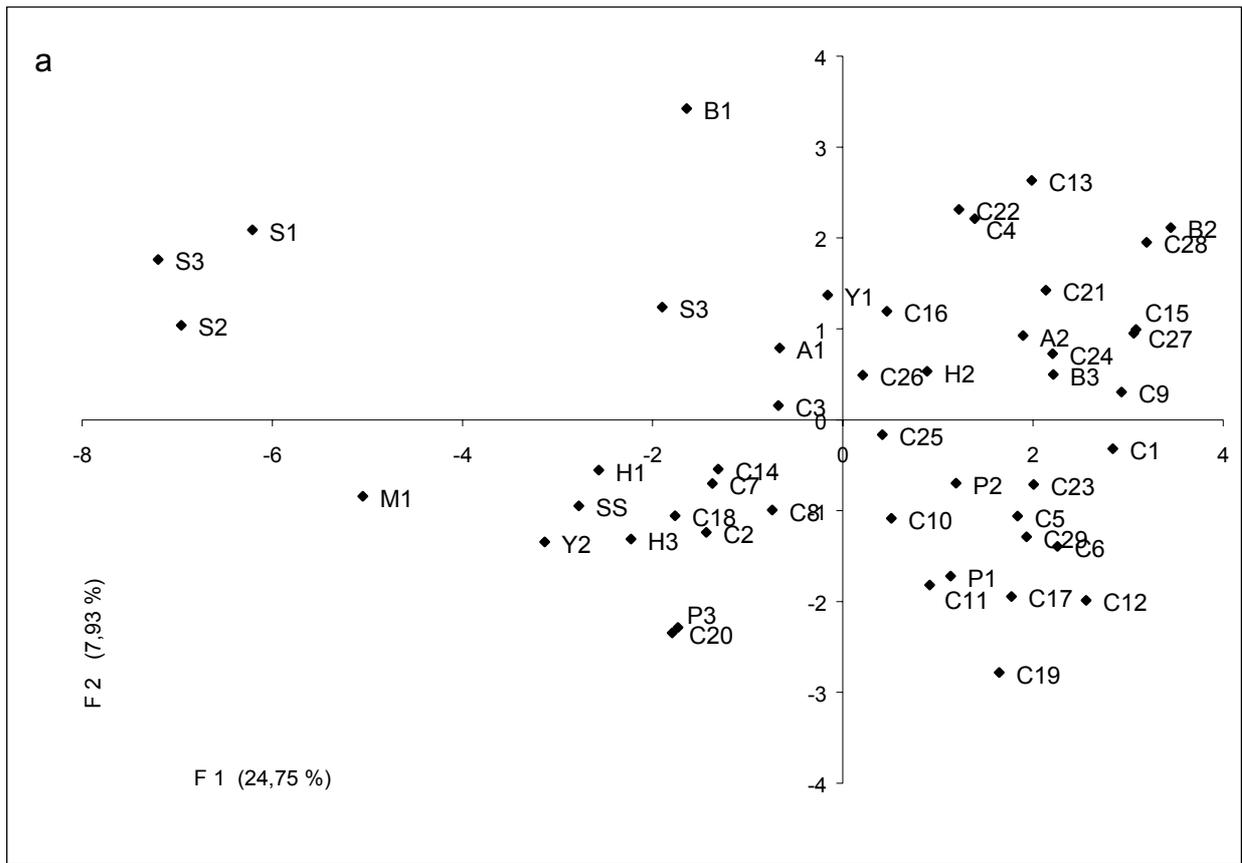
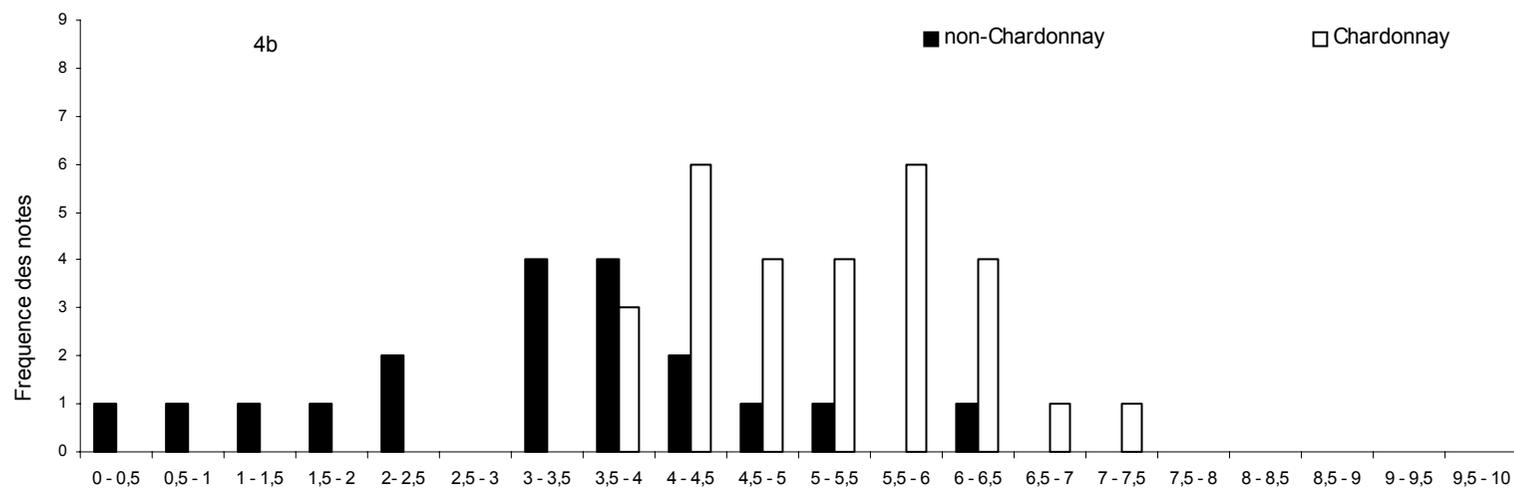
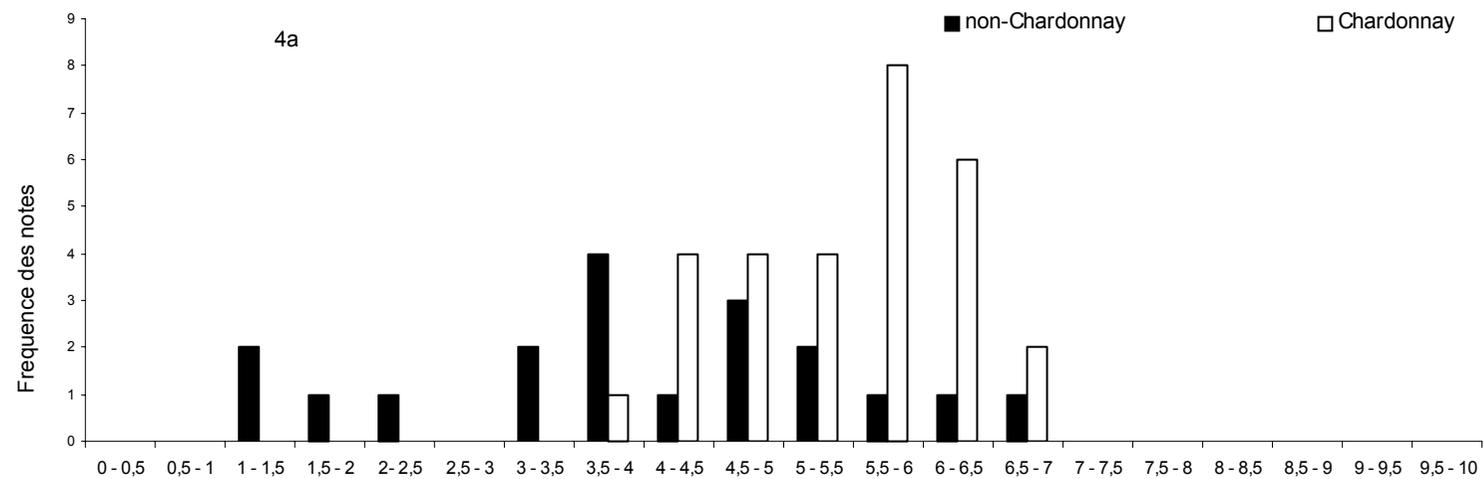


Figure 3 a et b : Cartes d'individus (vins) des ACP réalisées pour les perceptions orthonasale (a) et globale (b).

Il est plus instructif d'observer comment les 48 vins, d'origines variétales différentes, ont été répartis le long de l'axe 1. Il apparaît de façon très claire que la majorité des vins issus du cépage Chardonnay (codés de C1 à C29) sont localisés du côté positif de l'axe 1, côté relatif aux vins considérés comme de bons exemples et cela indépendamment du mode d'évaluation. Inversement, les vins élaborés à partir des autres cépages blancs (codés A, B, H, M, P, S et Y) sont principalement localisés à l'opposée des premiers, du côté de l'axe relatif aux vins considérés comme de mauvais exemples. C'est notamment le cas des échantillons S1, S2, S4 et M1 issus des cépages Sauvignon et Marsanne, tant en évaluation orthonasale que globale. Ces quatre échantillons sont ceux qui s'écartent le plus du concept vin de Chardonnay partagé par les experts. Pour autant, il est exclu d'évoquer l'existence d'un véritable clivage entre ces deux populations car l'ensemble des vins s'échelonne sur la totalité de l'axe 1 au point que certains vins issus des cépages Aligoté (A2) et Melon de Bourgogne (B2 et B3) se trouvent confondus, du côté positif de l'axe 1, avec des vins de Chardonnay et inversement.

Afin de visualiser le degré de superposition entre les deux populations de vins, les figures 4a et 4b montrent les distributions des 48 notes moyennes obtenues respectivement à l'issue des évaluations orthonasales et globales. La médiane des notes moyennes des 29 vins de Chardonnay (5,56 en orthonasal et 5,39 en global) est systématiquement supérieure à celle des notes moyennes des 19 vins issus des autres cépages (3,94 en orthonasal et 3,52 en global), et cela quelle que soit la modalité considérée. De manière générale, comme le montraient déjà les cartes sensorielles des vins obtenues par ACP, les 29 vins de Chardonnay ont donc été collectivement jugés plus représentatifs du concept « vin de Chardonnay » que les 19 autres vins blancs. Il est vrai aussi qu'il y a chevauchement entre les deux populations. Le taux de superposition diffère légèrement selon le mode d'évaluation. Il représente 20 vins sur 48 dans le cas d'évaluation orthonasale et 16 vins sur 48 dans le cas de l'évaluation globale. Le segment d'échelle sur lequel se concentre le chevauchement est très voisin d'un mode d'évaluation à l'autre : il va de 3,5 à 7 pour l'évaluation orthonasale et de 3,5 à 6,5 pour l'évaluation globale. Parallèlement, l'amplitude des notes moyennes augmente : elle va de 1 à 7 pour l'évaluation orthonasale et de 0 à 7,5 pour l'évaluation globale. Il semblerait donc que l'évaluation globale conduise les experts à mieux dissocier les deux populations.

Le concept sensoriel associé aux vins de Chardonnay



Figures 4 a et b : Distributions des notes moyennes obtenues pour les deux populations de vins évaluées par perception orthonasale (a) et globale (b).

Les valeurs de médiane montre que la différence entre les deux modes d'évaluation semble davantage porter sur la population des non Chardonnay. Ces résultats d'ordre général sont néanmoins assez peu illustratifs. Il importe de connaître la nature des vins inclus dans les zones de chevauchement. Un examen plus détaillé des résultats au cas par cas peut apporter un éclairage plus précis sur l'influence du mode d'évaluation. La figure 5 montre la correspondance entre les notes moyennes de chaque vin obtenues par perception orthonasale et globale. La diagonale du graphique représente l'égalité des notes moyennes entre les deux modalités.

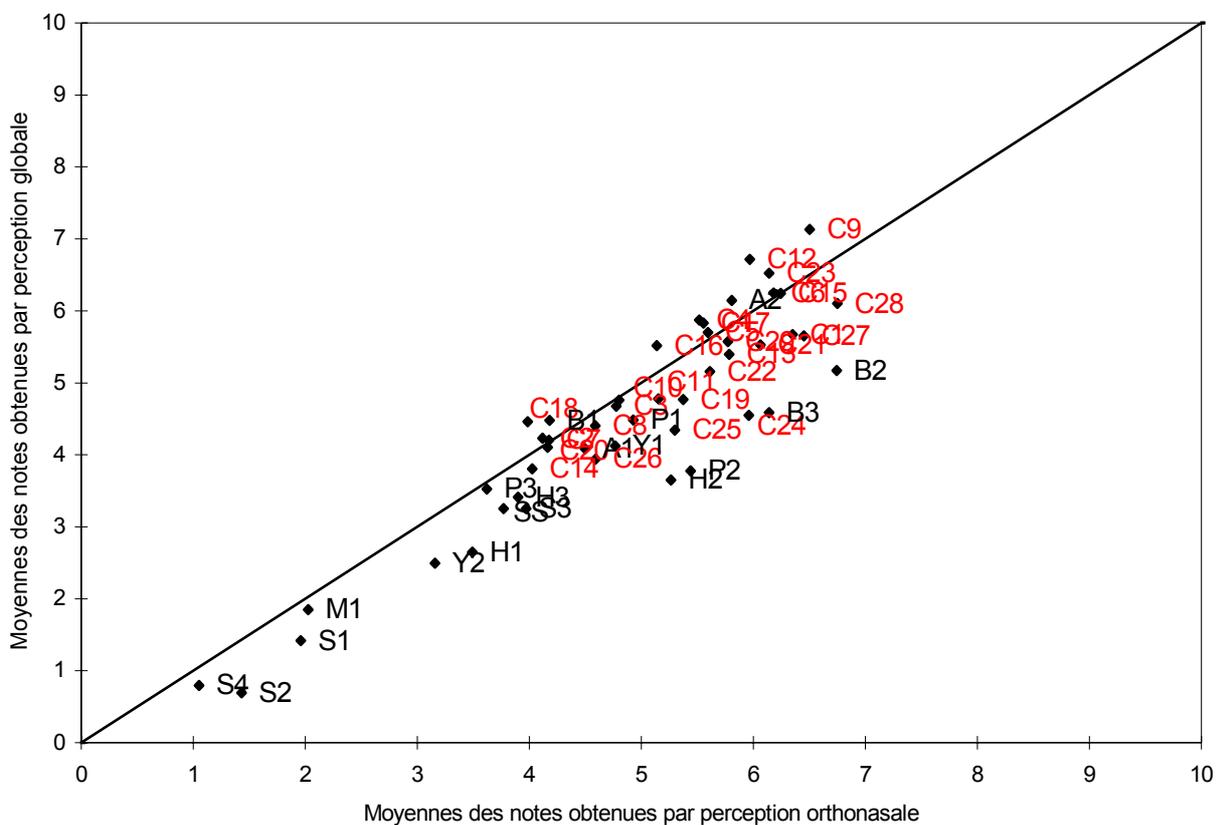


Figure 5 : Correspondance entre les notes moyennes obtenues par perception orthonasale et globale.

Le coefficient de corrélation entre moyennes des notes obtenues pour chaque vin par évaluations orthonasale et globale ($r = 0,92$; $p < 0,001$) souligne l'absence de divergence entre les deux modalités d'évaluation utilisées pour le jugement collectif de la typicité. Néanmoins, la figure 5 permet d'observer si les sujets ont vu leur jugement se modifier en fonction du mode d'évaluation. Les médianes des notes attribuées aux 19 vins issus d'autres cépages que le Chardonnay laisser entrevoir

que les sujets avaient procédé, entre les deux évaluations, à un déplacement de cette population vers l'extrémité relative aux mauvais exemples. La forme sous laquelle les résultats sont présentés en figure 5 montre, en effet, clairement, qu'à deux exceptions près (A2 et B1), les non Chardonnay sont placés sous la diagonale ce qui signifie qu'ils ont obtenu des notes plus faibles en perception globale qu'en perception orthonasale. Plus que les sensations olfactives, les perceptions consécutives à la mise en bouche (sensations gustatives et trigéminales) ont donc contribué à déplacer ces vins du côté des mauvais exemples. Les échantillons B2, B3, H1, H2, P2, Y1 ou S2 en sont la parfaite illustration. Rien d'aussi net n'a été observé au sujet des 29 vins de Chardonnay. Les médianes de leurs deux distributions sont d'ailleurs restées presque inchangées. Plus précisément, huit vins sur 29 sont situés très près de la diagonale (C2, C3, C5, C6, C7, C10, C15 et C20). Dans ce cas, l'évaluation globale n'a pas modifié le jugement collectif apporté lors de l'évaluation orthonasale. Seulement sept vins sur 29 se trouvent au-dessus de la diagonale (C4, C9, C12, C16, C17, C18 et C23) et ont donc obtenu des notes moyennes plus élevées en perception globale qu'en perception orthonasale. Ce cas de figure est donc loin d'être majoritaire. Pour le reste des 29 vins, soit 14 d'entre eux, leur position par rapport à la diagonale indique qu'ils ont été moins bien notés en perception globale qu'en perception orthonasale. Contrairement à la majorité des vins issus des autres cépages, le déplacement des vins de Chardonnay entre les deux modes d'évaluation ne s'est donc pas produit de façon homogène. Pour les vins de Chardonnay, on peut aller jusqu'à dire que l'évaluation en mode global a été source de confusions. Dans l'ensemble, par des effets de compensation, la population des 29 vins de Chardonnay a conservé son positionnement, qu'elle ait été évaluée au nez ou en bouche. Cela concourt à expliquer la valeur élevée du coefficient de corrélation entre les données d'origines orthonasale et globale. Si l'on admet que l'évaluation globale conduit à un moindre chevauchement entre les deux populations, cela semble principalement résulter du déplacement quasi homogène des non Chardonnay du côté des mauvais exemples, phénomène très visible sur les figures 4a et 4b. Tout porte à considérer que les sujets auraient alors tendance à procéder par élimination et qu'il leur serait plus facile de reconnaître ce qui n'est pas Chardonnay de ce qui l'est.

Le panel d'experts aurait donc agité par excès de prudence. L'amplitude des notes moyennes en témoigne. En perception orthonasale comme en perception

globale, aucune moyenne maximale ne dépasse 7,5 tandis que la moyenne minimale avoisine, dans les deux cas, la borne de l'échelle.

On pourrait supposer que les experts aient adopté un comportement dit conservateur quant à l'utilisation de la borne droite de l'échelle, s'interdisant d'avoir recours à des notes extrêmes à l'égard des vins considérés comme de bons exemples. Il s'avère pourtant, qu'à de très rares exceptions près, les sujets ont tous eu l'occasion d'attribuer des notes comprises entre 8 et 10. De plus, rappelons que les sujets n'avaient pas à comparer les vins entre eux mais à les positionner individuellement sur une échelle bornée. L'absence de note moyenne au-delà de 7,5 peut être également le résultat d'un niveau d'accord moins important pour les vins de Chardonnay que pour les autres vins. Pour le vérifier, nous avons calculé indépendamment le coefficient de concordance de Kendall sur les vins de Chardonnay et les vins d'autres cépages pour chaque modalité d'évaluation. Pour la modalité orthonasale les notes des experts présentaient un coefficient de concordance de Kendall de 0,097 pour les vins de Chardonnay tandis qu'il était de 0,30 pour les non Chardonnay. Le même résultat se retrouve pour la modalité globale (Chardonnay $w = 0,1$; non Chardonnay $w = 0,31$). Cette différence d'accord entre au sein des deux groupes de vins vient appuyer l'hypothèse selon laquelle le panel serait plus unanime à juger ce qui n'est pas du Chardonnay que ce qui l'est.

Pour poursuivre ce raisonnement, une analyse de la variance (ANOVA) à deux facteurs (vin et sujet) a été réalisée pour chacune des deux modalités d'évaluation à partir de l'ensemble des notes individuelles. Dans les deux cas, une comparaison multiple de moyennes sur le facteur vin a pu être effectuée.

Tableau 4 : Résultats de l'ANOVA pour chaque mode d'évaluation

| Mode d'évaluation | Source de variation | Ddl | SC | CM | Valeur de F | p< |
|-------------------|---------------------|------|---------|---------|-------------|--------------|
| Orthonasale | Sujet | 47 | 2429,2 | 51,6851 | 7,65 | 0,001 |
| | Vin | 27 | 1590,62 | 58,9119 | 8,72 | 0,001 |
| | Résiduelle | 1269 | 8572,13 | 6,75503 | | |
| | Total | 1343 | 12592,0 | | | |
| Globale | Sujet | 47 | 2812,75 | 59,8458 | 9,0 | 0,001 |
| | Vin | 27 | 1692,58 | 62,6882 | 9,43 | 0,001 |
| | Résiduelle | 1269 | 8438,65 | 6,64984 | | |
| | Total | 1343 | 12944,0 | | | |

ddl : degrés de liberté , SC : somme de carrés, CM : carré moyen

Le facteur vin a été considéré comme fixe et le facteur sujet comme aléatoire. Les sujets n'ont pas fait de répétitions. Le tableau 4 montre que les deux facteurs

sont significatifs avec des valeurs de F de Fisher comparables. Il y a donc des différences significatives entre les sujets et entre les vins mais aucun effet ne domine sur l'autre. L'effet sujet traduit à la fois les différences relatives à l'utilisation de l'échelle et les désaccords, même ponctuels, en terme de représentation du concept « vin de Chardonnay ». Les résultats de la comparaison multiple de moyennes (test LSD, $\alpha = 0,05$) sont donnés dans le tableau 5. Sur ce tableau sont également présentés les intervalles de confiance de chaque moyenne ($\alpha = 0,05$).

D'après les résultats présentés dans le tableau 5, il apparaît qu'indépendamment du mode d'évaluation, les notes attribuées collectivement à chaque vin, assorties de leur intervalle de confiance, s'organisent selon un véritable *continuum* qui va des plus mauvais aux meilleurs exemples de vins de Chardonnay. De tels résultats expliquent qu'il n'y a pas deux groupes homogènes successifs qui ne se chevauchent pas. Cette structuration en *continuum* s'amplifie dans la partie médiane de la distribution des moyennes alors qu'elle s'atténue aux deux extrémités de la distribution, en particulier du côté des plus mauvais exemples. Pour dégager les résultats les plus tangibles, il faut s'employer à faire apparaître les deux populations de vins opposées, l'une située du côté de la borne « très mauvais exemples », l'autre située du côté de la borne « très bons exemples ». La question est alors de savoir quel groupe intermédiaire de plus faible effectif il convient d'écarter pour que les deux groupes opposés soient significativement différents l'un de l'autre. La disqualification du groupe intermédiaire (en grisé sur le tableau 5) rend finalement le clivage patent. Selon le mode d'évaluation, ce groupe intermédiaire diffère par le niveau qu'il occupe et par son effectif. En évaluation orthonasale, il est centré sur la médiane générale de la distribution (5,14). Il est composé de 14 vins dont 9 (64%) sont issus du cépage Chardonnay. En évaluation globale, il est également centré sur la médiane générale de la distribution (4,51). Il est composé de 18 vins dont 12 (67%) sont issus du cépage Chardonnay. Les caractéristiques de ces deux groupes médians confirment les observations précédemment énoncées. L'évaluation globale s'est accompagnée d'un déplacement général des notes moyennes vers l'extrémité relative aux mauvais exemples. Les résultats précédents ont permis d'expliquer les raisons de ce glissement. Dans le même temps, l'élargissement du groupe médian lors de l'évaluation globale indique une propension des sujets à utiliser alors davantage de notes intermédiaires. L'évaluation globale a

donc bien été source d'indécision en ce qui concerne les vins de Chardonnay, en particulier sur les vins C2, C7, C20 et C22.

Tableau 5 : Comparaison multiple des moyennes et visualisation des deux groupes homogène extrêmes.

| EVALUATION ORTHONASALE | | | | EVALUATION GLOBALE | | | |
|------------------------|----------|----------|-----------------------|--------------------|----------|----------|-----------------------|
| Vins | moyennes | I.C. (a) | groupes homogènes (b) | vins | moyennes | I.C. (a) | Groupes homogènes (b) |
| S4 | 1,05 | 0,80 | A | S2 | 0,69 | 0,38 | A |
| S2 | 1,43 | 0,79 | A | S4 | 0,80 | 0,76 | A |
| S1 | 1,96 | 1,05 | AB | S1 | 1,42 | 0,83 | AB |
| M1 | 2,03 | 0,80 | AB | M1 | 1,85 | 0,91 | AB |
| Y2 | 3,16 | 0,99 | BC | Y2 | 2,49 | 0,93 | BC |
| H1 | 3,49 | 1,04 | CD | H1 | 2,65 | 0,84 | BCD |
| P3 | 3,62 | 1,21 | CDE | S3 | 3,25 | 1,16 | CDE |
| SS | 3,77 | 1,31 | CDE | SS | 3,25 | 1,20 | CDE |
| H3 | 3,90 | 0,96 | CDEF | H3 | 3,41 | 1,02 | CDEF |
| S3 | 3,97 | 1,16 | CDEFG | P3 | 3,52 | 1,14 | CDEFG |
| C18 | 3,99 | 1,11 | CDEFG | H2 | 3,65 | 1,06 | CDEFG |
| C14 | 4,03 | 0,96 | CDEFGH | P2 | 3,78 | 1,04 | CDEFG |
| C2 | 4,12 | 1,10 | CDEFGHI | C14 | 3,80 | 1,12 | CDEFG |
| C20 | 4,16 | 1,32 | CDEFGHIJ | C26 | 3,94 | 1,12 | DEFGH |
| C7 | 4,17 | 0,99 | CDEFGHIJ | A1 | 4,08 | 1,29 | EFGHI |
| B1 | 4,18 | 1,01 | CDEFGHIJ | C20 | 4,10 | 1,26 | EFGHI |
| A1 | 4,50 | 1,12 | CDEFGHIJK | Y1 | 4,12 | 0,98 | EFGHI |
| C8 | 4,59 | 1,01 | DEFGHIJK | C7 | 4,20 | 1,14 | EFGHIJ |
| C26 | 4,59 | 1,02 | DEFGHIJK | C2 | 4,23 | 1,12 | EFGHIJK |
| Y1 | 4,77 | 0,99 | DEFGHIJKL | C25 | 4,34 | 1,04 | EFGHIJKL |
| C3 | 4,77 | 1,09 | DEFGHIJKL | C8 | 4,41 | 1,10 | EFGHIJKLM |
| C10 | 4,80 | 0,98 | DEFGHIJKLM | C18 | 4,46 | 1,06 | EFGHIJKLM |
| P1 | 4,93 | 1,07 | EFGHIJKLMN | B1 | 4,48 | 1,06 | EFGHIJKLM |
| C16 | 5,14 | 1,19 | FGHIJKLMNO | P1 | 4,48 | 1,23 | EFGHIJKLMN |
| C11 | 5,15 | 1,05 | FGHIJKLMNOP | C24 | 4,55 | 1,24 | EFGHIJKLMNO |
| H2 | 5,27 | 1,09 | GHIJKLMNOP | B3 | 4,59 | 0,99 | EFGHIJKLMNO |
| C25 | 5,30 | 0,96 | GHIJKLMNOP | C3 | 4,68 | 1,18 | FGHIJKLMNO |
| C19 | 5,37 | 1,08 | HIJKLMNOP | C10 | 4,76 | 0,93 | FGHIJKLMNOP |
| P2 | 5,44 | 0,96 | IJKLMNPOQ | C19 | 4,77 | 1,04 | GHIJKLMNOP |
| C4 | 5,52 | 0,91 | JKLMNOPQ | C11 | 4,78 | 1,02 | GHIJKLMNOP |
| C17 | 5,56 | 1,06 | KLMNOPQ | C22 | 5,16 | 1,05 | HIJKLMNOPQ |
| C5 | 5,60 | 0,97 | KLMNOPQ | B2 | 5,17 | 0,89 | HIJKLMNOPQ |
| C22 | 5,61 | 1,20 | KLMNOPQ | C13 | 5,39 | 1,20 | IJKLMNPOQR |
| C29 | 5,77 | 0,92 | KLMNOPQ | C16 | 5,52 | 1,18 | JKLMNPOQR |
| C13 | 5,79 | 1,10 | KLMNOPQ | C21 | 5,53 | 1,05 | JKLMNPOQR |
| A2 | 5,81 | 1,08 | KLMNOPQ | C29 | 5,57 | 1,15 | KLMNPOQR |
| C24 | 5,96 | 1,26 | LMNOPQ | C27 | 5,65 | 1,01 | LMNOPQR |
| C12 | 5,97 | 1,06 | LMNOPQ | C1 | 5,67 | 1,05 | LMNOPQR |
| C21 | 6,06 | 1,06 | LMNOPQ | C5 | 5,70 | 1,02 | MNOPQR |
| C23 | 6,14 | 1,00 | MNOPQ | C17 | 5,83 | 1,06 | NOPQRS |
| B3 | 6,14 | 0,88 | MNOPQ | C4 | 5,87 | 0,99 | OPQRS |
| C6 | 6,18 | 1,04 | NOPQ | C28 | 6,10 | 0,95 | PQRS |
| C15 | 6,24 | 1,09 | NOPQ | A2 | 6,14 | 0,96 | QRS |
| C1 | 6,35 | 0,98 | OPQ | C15 | 6,24 | 0,96 | QRS |
| C27 | 6,45 | 1,00 | OPQ | C6 | 6,25 | 0,68 | QRS |
| C9 | 6,50 | 0,75 | PQ | C23 | 6,52 | 0,98 | RS |
| B2 | 6,74 | 0,95 | Q | C12 | 6,72 | 1,05 | RS |
| C28 | 6,75 | 0,88 | Q | C9 | 7,13 | 0,68 | S |

(a) : intervalle de confiance $\alpha = 0,05$. (b) test LSD $\alpha = 0,05$

Ce groupe intermédiaire réunit en fait un ensemble de vins, qu'ils soient élaborés ou pas à partir du cépage Chardonnay, pour lesquels l'appartenance ou non au concept vin de Chardonnay n'est pas collectivement partagée.

Tout raisonnement relatif à la typicité doit être désormais conduit sur les deux populations de vins opposées mises en évidence par l'ANOVA. Cela n'exclut pas qu'au sein d'une même population, les vins puissent être significativement différents. Dans notre cas, la seule population homogène est celle des bons exemples obtenus en mode orthonasal.

Pour chaque modalité d'évaluation, la composition des deux groupes opposés est donnée dans le tableau 6. Il ressort de ce tableau que la population des bons exemples se compose très majoritairement de vins issus du cépage Chardonnay. Inversement, celle des mauvais exemples se compose majoritairement de vins issus des cépages autres que le Chardonnay. Il n'est pas surprenant, par exemple, d'observer que les cinq vins obtenus à partir du cépage Sauvignon figurent dans cette population. Il en est de même pour le vin M1 (Marsanne) comme pour deux des trois vins issus du cépage Chenin (H1 et H3). Comme nous l'avons déjà souligné, le mode d'évaluation global amplifie les résultats obtenus par voie orthonasale : les trois vins de Chenin figurent à présent dans la population des mauvais exemples au côté d'un Sylvaner (Y2) et de deux des trois Pinot blanc présentés (P2 et P3). Outre ces résultats les plus frappants, il est intéressant de souligner que les seuls vins issus d'autres cépages que le Chardonnay appartenant pourtant à la population des bons exemples sont exclusivement élaborés à partir des cépages Aligoté (A) et Melon de Bourgogne (B). Ce résultat est à rattacher aux travaux de Bowers *et al.* (1999) qui ont démontré la parenté entre les cépages Chardonnay, Aligoté et Melon de Bourgogne grâce à des techniques d'analyse moléculaire de l'ADN du matériel végétal. En perception orthonasale, il s'agit des vins A2, B2 et B3. Par contre, en perception globale, seul l'Aligoté a été maintenu dans le groupe des bons exemples. L'effet d'amplification relatif à la perception globale a donc joué dans les deux sens, en renforçant la présence des Chardonnay parmi les bons exemples au détriment des non Chardonnay.

Tableau 6 :Tableau récapitulatif de la composition des groupes opposés

| | Perception orthonasale | | Perception globale | |
|----------------|------------------------|-------------|--------------------|-------------|
| | mauvais exemple | bon exemple | mauvais exemple | bon exemple |
| Chardonnay | 5 (31,3%) | 15 (83,3%) | 2 (7,7%) | 15 (93,7%) |
| Non Chardonnay | 11 (68,7%) | 3 (16,7%) | 12 (92,3%) | 1 (6,25%) |
| Total | 16 | 18 | 14 | 16 |

En résumé, parce que nous avons veillé à écarter une partie médiane de la distribution réunissant les vins dont l'appartenance ou la non appartenance au concept vin de Chardonnay n'était pas collectivement partagée par le panel d'experts, cette étude montre l'existence de quatre cas de figure parmi lesquels deux d'entre eux sont nettement dominants :

- les vins de Chardonnay reconnus comme de bons exemples
- les vins produits à partir d'autres cépages, reconnus comme de mauvais exemples

Les deux autres cas de figure minoritaires, sont les corollaires des deux premiers :

- les vins de Chardonnay reconnus comme de mauvais exemples
- Les vins issus des cépages Aligoté ou Melon de Bourgogne reconnus comme de bons exemples.

Tout indique que les vins de Chardonnay présentent des attributs sensoriels qui les distinguent, dans la majorité des cas, des autres vins blancs. Parmi ces attributs, les caractéristiques olfactives président à leur reconnaissance. La lecture de ces résultats en terme de typicité ou de spécificité est alors immédiate. Les vins de Chardonnay admis dans le groupe des bons exemples peuvent être considérés comme des cas représentatifs ou typiques de cette catégorie, par opposition aux vins de Chardonnay reconnus collectivement comme de mauvais exemples et dont la typicité peut légitimement être contestée. Enfin, les deux cas de figure dominants précédemment cités accréditent l'existence d'un espace sensoriel propre aux vins de Chardonnay. Il est clair que, d'après la théorie de Rosch, l'espace sensoriel en question ne peut pas être l'exacte copie de l'espace produit : certains vins issus d'autres cépages coexistent avec les vins de Chardonnay dans le même espace sensoriel mais leur présence reste marginale. Cette étude démontre l'existence

d'une spécificité sensorielle des vins issus du cépage Chardonnay qui se manifeste au-delà de toute diversité d'origine.

3.2. Evaluation de la similarité perceptive par un panel de novices

Nous avons montré qu'il existait un espace sensoriel associé aux vins de Chardonnay. Il convenait alors de vérifier si les caractéristiques sensorielles sur lesquelles reposait le jugement des experts, se traduisaient aussi en terme de similarités perceptives, ce qui permettrait plus facilement d'établir le lien entre la composition en composés volatils et le niveau de typicité.

3.2.1. *Choix du sous-ensemble de vins destiné à l'évaluation de la similarité perceptive*

Pour évaluer la similarité entre les échantillons, un test de tri a été proposé. En raison des contraintes relatives au nombre d'échantillons évalués qu'impose un tel test, un sous-ensemble de 18 vins a été constitué à partir de ceux appartenant aux deux groupes extrêmes mis en évidence par évaluation orthonasale. Malgré ces contraintes, l'objectif était de conserver des représentants des quatre cas de figure précédemment cités : vins de Chardonnay reconnus comme de bons exemples, vins de Chardonnay reconnus comme de mauvais exemples, non Chardonnay reconnus comme de bons exemples et non Chardonnay reconnus comme de mauvais exemples. La liste des vins choisis est donnée dans le tableau 7.

Tableau 7 : Les 18 vins sélectionnés pour l'évaluation de la similarité perceptive.

| Code | Cépage | Note orthonasale | Code | Cépage | Note orthonasale |
|------|-----------------|------------------|------|--------------------|------------------|
| S4 | Sauvignon blanc | 1,05 | A2 | Aligoté | 5,81 |
| M1 | Marsanne | 2,03 | B3 | Melon de Bourgogne | 6,14 |
| Y2 | Sylvaner | 3,16 | C6 | Chardonnay | 6,18 |
| H1 | Chenin | 3,49 | C15 | Chardonnay | 6,24 |
| C18 | Chardonnay | 3,99 | C1 | Chardonnay | 6,35 |
| C14 | Chardonnay | 4,03 | C27 | Chardonnay | 6,45 |
| C2 | Chardonnay | 4,12 | C9 | Chardonnay | 6,5 |
| C20 | Chardonnay | 4,16 | B2 | Melon de Bourgogne | 6,74 |
| C7 | Chardonnay | 4,17 | C28 | Chardonnay | 6,75 |

3.2.2. L'espace de similitude généré par les novices.

La matrice de co-occurrences obtenue à partir des groupes formés par les novices est montrée en annexe 3. A partir de cette matrice, une analyse MDS a été réalisée. La solution à trois dimensions de cette analyse donne une valeur de stress de 0,165 c'est à dire, que seule 16.5% de l'information contenue dans la matrice de co-occurrence n'est pas expliquée par les trois premières dimensions (figure 6). La prise en compte d'une quatrième dimension n'ajoute pas beaucoup d'explication (seulement 4,7%) et ajoute en revanche de la complexité pour la visualisation de l'espace de similarité.

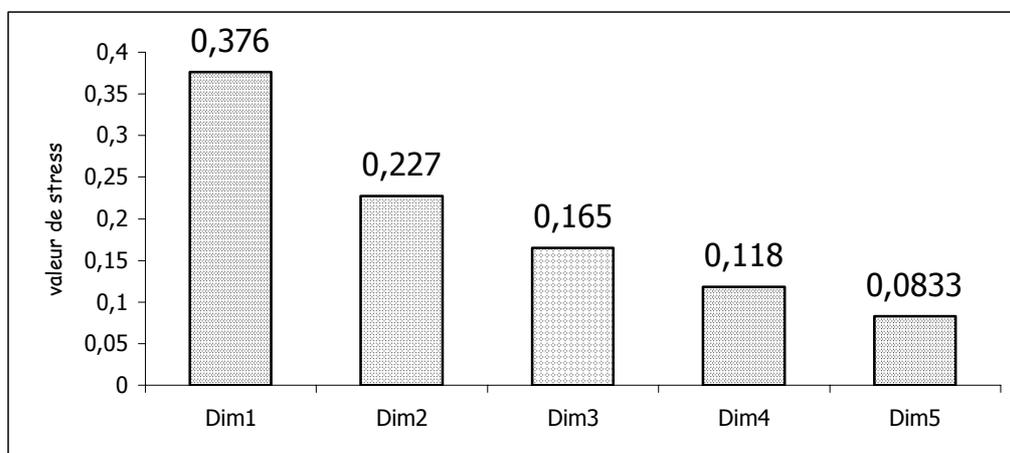


Figure 6 : Valeur de « stress » pour chaque configuration.

Les cartes de dimensions 1 et 2 et de dimensions 1 et 3 sont données dans les figures 7a et 7b. Il apparaît très clairement que l'unique vin issu du cépage Sauvignon (S4), conservé parmi les 18 vins sélectionnés, est isolé du reste de l'échantillonnage au point qu'il s'oppose à tous les autres.

En revanche, le reste des vins, qu'ils soient ou non issus du cépage Chardonnay, qu'ils soient ou non reconnus par les experts comme de bons exemples, ont des positions dans l'espace de similarité qui ne peuvent pas être interprétées en terme de cépage ou de niveau de typicité par la simple observation de la carte

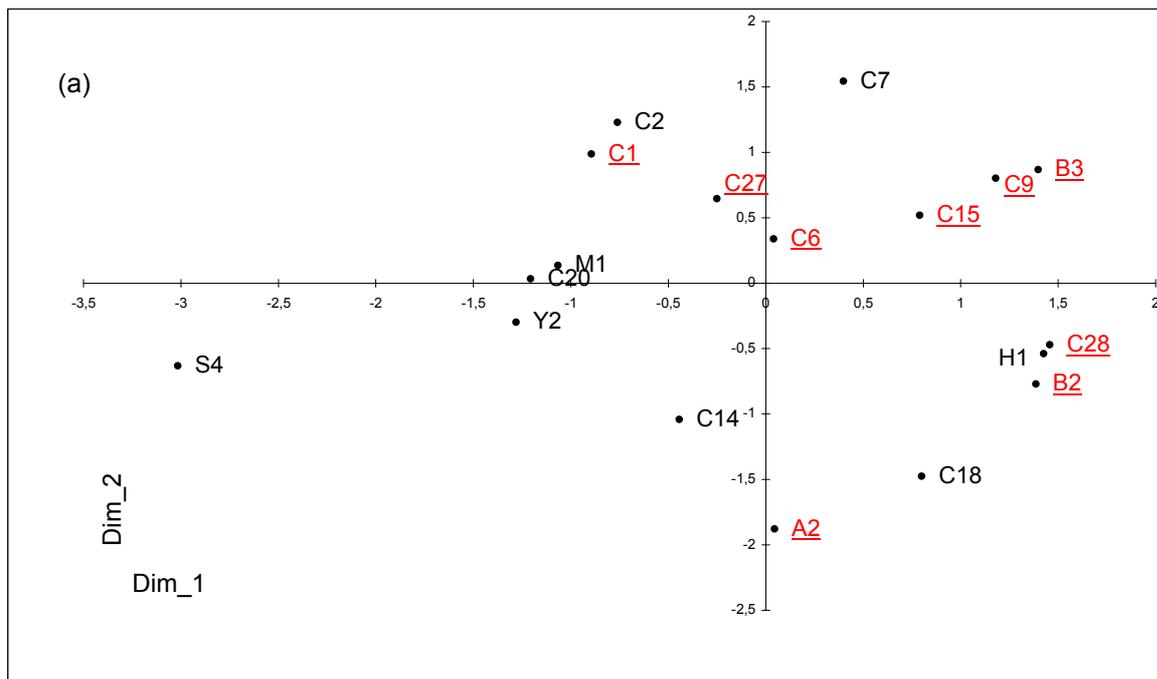


Figure 7a : Carte des dimensions 1 et 2 de la MDS. Les codes soulignés correspondent aux vins considérés comme de bons exemples de vin de Chardonnay par le jury d'experts.

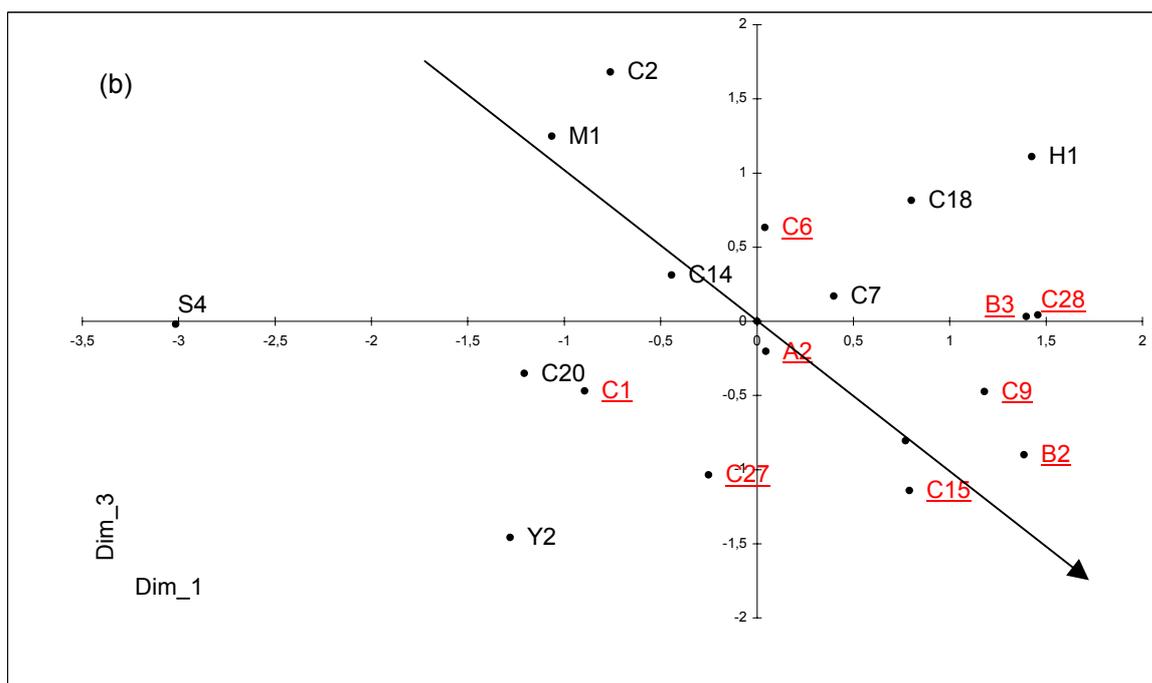


Figure 4b: Carte des dimensions 1 et 3 de l'espace de similarité obtenu par MDS. Les codes soulignés correspondent aux vins considérés comme de bons exemples de vin de Chardonnay par le jury d'experts. La flèche indique le gradient de représentativité déterminé à partir des coefficients du modèle de la régression multiple.

La classification hiérarchique réalisée à partir des coordonnées des vins sur les trois dimensions de l'espace de similarité (figure 8) confirme le caractère aromatique singulier du vin S4 et montre qu'il y a qu'un seul groupe où les bons

exemples sont majoritaires tandis que dans les autres groupes sont confondus les vins reconnus, par les experts, comme de bons et de mauvais exemples. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus par Solomon en 1997 qui montraient qu'un panel de novices, réalisant ce même type de tâche, avait tendance à regrouper les vins selon des repères sensoriels simples et bien marqués. A ce point de l'analyse des résultats, seul le clivage entre Sauvignon et non Sauvignon domine. Etant donnée la nature de l'échantillonnage, basé sur une représentation équilibrée des bons et des mauvais exemples indépendamment du cépage d'origine, il est également intéressant d'observer que les similarités perceptives ne sont pas davantage expliquées par l'origine variétale.

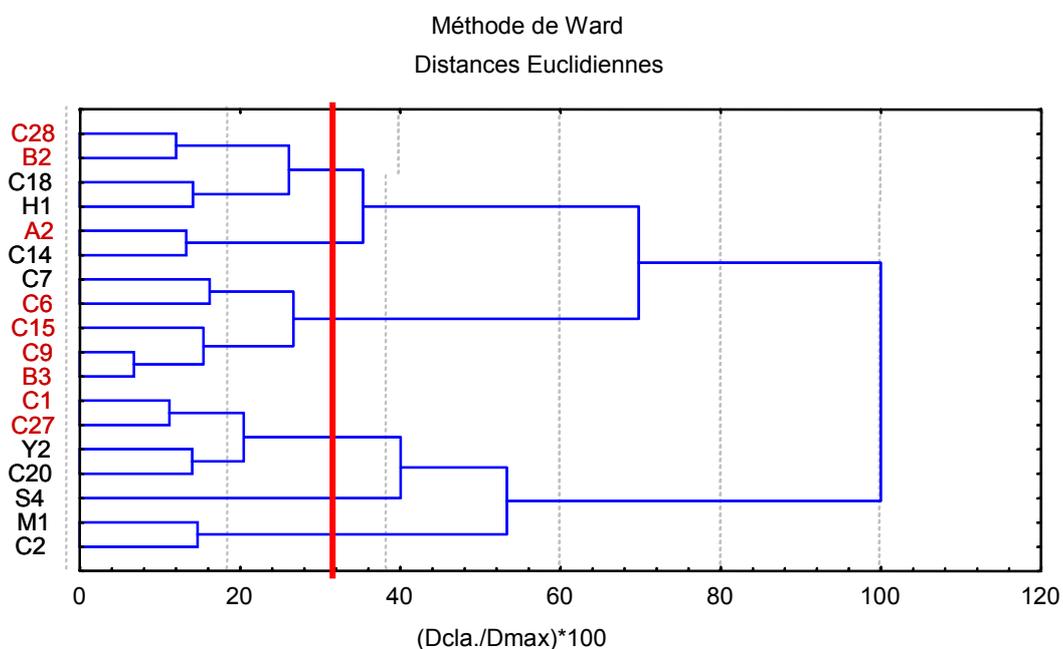


Figure 8 : Classification hiérarchique sur les coordonnées de la MDS. Les vins considérés par le jury d'experts comme de bons exemples sont indiqués en rouge. $(D_{cla.}/D_{max}) \cdot 100 =$ pourcentage d'information perdue à chaque niveau de regroupement.

3.2.3. Corrélation avec la note de typicité

Les résultats obtenus précédemment ne nous permettaient pas de tirer toutes les conclusions. Les vins jugés les plus typiques présentaient-ils des similarités perceptives ? Pour y répondre, nous avons cherché à mettre en évidence des liens plus subtils entre le positionnement des vins dans l'espace de similarité et leur niveau de typicité. Par référence aux travaux de Kruskal et Wish (1990), une

régression linéaire multiple entre la note moyenne de typicité donnée par les experts et les coordonnées des vins sur les trois dimensions de l'espace de similarité, a été réalisée. Pour les raisons précédemment évoquées, le vin S4 a été volontairement écarté du dispositif sur lequel la régression a été appliquée. La régression multiple produit un modèle significatif ($R^2 = 0,637$, $p < 0,01$) dont les coefficients étaient significatifs pour la première et la troisième dimension (tableau 8).

Tableau 8 : Analyse statistique de la régression linéaire multiple entre les coordonnées dans l'espace de similarité et les notes moyennes de typicité données par les experts par évaluation orthonasale

| Paramètre | Coefficient | p< |
|------------------|--------------|------------------|
| Ord. à l'origine | 4,93 | <.0001 |
| Dim1 | 0,77 | < 0,05 |
| Dim2 | 0,29 | 0,2528 |
| Dim3 | -0,80 | < 0,05 |

N'ayant pas un coefficient significatif dans la régression, la deuxième dimension de l'espace MDS contribue à expliquer les similarités entre les vins mais n'apporte aucune information sur leur degré de typicité. Cela suggère que le jugement des experts pourrait être influencé par des phénomènes « top down », ce que Bell et Patton (2000) ont appelé « *think and sniff* » (penser et sentir). Cela suppose que le fait de se focaliser sur un concept donné, en l'occurrence le concept « vin de Chardonnay », dirige la perception. Il est possible, par exemple, que les experts ignorent certaines caractéristiques sensorielles (représentées dans notre cas par la deuxième dimension de l'espace de similarité) car celles-ci d'après leurs connaissances ne participent pas à la typicité des vins de Chardonnay. En revanche, la première et la troisième dimension montrent qu'il y a corrélation entre le positionnement des vins dans un espace de similarité perceptive opéré par les novices et la note moyenne de typicité attribuée par les experts. A titre indicatif, le sens du gradient de représentativité est illustré par une flèche rajoutée sur la carte des dimensions 1 et 3 (figure 7b), en référence aux coefficients du modèle. Les projections des vins sur cette flèche montrent que les vins considérés comme de bons exemples présentent des similarités d'arôme, ce qui permet de répondre à la question posée au début du paragraphe. Ce résultat suggère que le concept vin de Chardonnay généré par les experts est basé, pour une part importante, sur des similarités perceptives. Bien évidemment, il aurait été pertinent de réaliser la tâche de tri non verbal avec le jury d'experts qui a participé au jugement de la typicité car

experts et novices n'ont peut être pas une même idée de ce qu'est la similarité entre les vins proposés. Néanmoins, le fait d'utiliser des sujets naïfs vis à vis du vin de Chardonnay limite les phénomènes « top down » généralement observé chez les experts. C'est à dire que dans le cas des novices il y aurait plus de place pour des phénomènes « bottom up » ou « sniff and think » (sentir et penser) si l'on prend l'expression de Bell et Patton (2000).

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Rappelons quelles étaient les trois hypothèses de départ :

- Il existe un concept sensoriel relatif aux vins issus du cépage Chardonnay.
- Le concept en question est principalement fondé sur des attributs olfactifs.
- Le concept en question est basé sur des similarités perceptives.

Les premiers résultats ont permis de vérifier les deux premières hypothèses. Dans le cadre de notre dispositif, le jugement apporté par des experts a montré que les vins issus du cépage Chardonnay présentent des caractéristiques sensorielles qui les distinguent significativement de la plupart des vins blancs issus d'autres cépages. Nous avons ainsi démontré qu'existait un espace sensoriel propre aux vins issus du cépage Chardonnay. Seuls les vins produits à partir des cépages Aligoté et Melon de Bourgogne ont été considérés comme appartenant à l'espace sensoriel vin de Chardonnay. Ceci pourrait être expliqué par la parenté génétique entre ces trois cépages. Les vins étudiés (29 Chardonnay et 19 non Chardonnay) ont été évalués, indépendamment, selon deux modalités successives : orthonasale (olfaction directe) puis globale (au nez et en bouche). Sur l'échelle de notation, par des effets de compensation, la population des 29 vins de Chardonnay, contrairement à celle des autres cépages, a conservé son positionnement quel que soit le mode d'évaluation. Le concept vin de Chardonnay est donc en grande partie fondé sur des attributs de nature olfactive.

Dans un deuxième temps, nous avons vérifié la troisième hypothèse. En effet, un tri non verbal basé sur la similarité d'odeur a été réalisé par des sujets novices. Il a montré que le concept vin de Chardonnay était fondé, pour une part importante, sur des similarités perceptives. La vérification de cette hypothèse a été un point clé dans notre raisonnement car nous supposons que les similarités perceptives entre

les vins correspondent à des similarités dans leur composition chimique. Si le concept sensoriel partagé par les experts est fondé, au moins partiellement, sur des similarités perceptives, il nous sera plus aisé de mettre en relation les concentrations en composés volatils et le niveau de typicité des vins.

Ces résultats s'inscrivent parfaitement dans le cadre de la théorie de Rosch :

- Le *continuum* observé correspond exactement au « gradient de représentativité » décrit par Rosch.
- La présence de vins appartenant à d'autres catégories au sein de l'espace sensoriel vin de Chardonnay, comme celle de vins de Chardonnay hors de cet espace, illustre les limites floues entre catégories que décrivait Rosch.

Tout cela montre que la théorie de Rosch offre un cadre théorique approprié aux études sur l'existence d'une catégorie d'aliments et sur son niveau de typicité sensorielle, quels que soient les critères d'appartenance définis *a priori* (matière première, origine spatiale,...).

Grâce aux expériences menées dans ce chapitre, un sous-ensemble de 18 vins a été sélectionné, parmi les 48 du dispositif initial, pour illustrer les deux populations opposées de l'espace sensoriel. Neuf d'entre eux sont considérés comme représentatifs des vins de Chardonnay tandis que les neuf autres sont, *contrario*, considérés comme non représentatifs. Dans ce sous-ensemble, les quatre cas de figure décrits précédemment sont représentés. Cette sélection a été effectuée à partir des résultats obtenus par les experts en mode orthonasal pour mettre en évidence, grâce à un jury de sujets naïfs, le fait que le concept sensoriel généré par les experts est partiellement fondé sur des similarités perceptives. C'est donc ce sous-ensemble de 18 vins qui sera soumis à l'analyse olfactométrique.

Chapitre 2

Le préalable à l'analyse olfactométrique : choix de l'échantillonnage, de la méthode d'extraction et du panel de sujets

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Contexte général de l'analyse olfactométrique

L'arôme d'un aliment résulte de la présence en mélange d'un ensemble de composés volatils susceptibles de stimuler nos récepteurs olfactifs. Du point de vue quantitatif, ces composés représentent une très petite fraction de l'aliment. Par contre, ils sont d'une grande diversité chimique, notamment pour des aliments ayant subi des fermentations ou des traitements thermiques (vin, café, pain) où l'on peut trouver plus de 800 composés volatils (Maarse *et al.*, 1992). Parmi tous ces composés, moins de 5% en moyenne contribuent à l'arôme de l'aliment (Grosch, 2000) et sont appelés composés d'impact. Le reste des composés fait partie du milieu physico-chimique au sein duquel s'expriment les composés d'impact.

De nombreuses études ont répertorié un grand nombre de composés volatils dans différents produits alimentaires sans que la distinction entre composés odorants et non odorants soit faite (à titre d'exemple : Simpson et Miller, 1984 ; Escriche *et al.*, 1999). Des études de ce type apportent néanmoins des informations très intéressantes sur la nature des composés volatils présents dans l'aliment mais ne renseignent pas sur les composés volatils responsables des caractéristiques d'arôme de l'aliment. Deux approches permettent de prendre en compte le pouvoir odorant des composés volatils et d'estimer leur degré d'impact olfactif : la détermination du nombre d'unités d'odeur, également appelé OAV pour *odor activity value*, et l'analyse olfactométrique (AO) appelée aussi *sniffing* ou *gas chromatography-olfactometry* (GC-O).

Le calcul des OAV, qualifié différemment selon les auteurs (Rothe et Thomas, 1963 ; Guadagni *et al.*, 1966) consiste à diviser la concentration d'un composé volatil dans une matrice donnée par son seuil de perception, déterminé dans la même matrice. D'après ce raisonnement, seuls les composés volatils ayant une OAV supérieure à 1 auront un impact olfactif, d'autant plus important que leur OAV sera élevée. Cette méthode a été remise en cause par Frijters (1978) qui a formulé trois objections :

- Pour un composé donné, les valeurs de seuil de perception sont très variables dans la littérature scientifique selon la méthode de détermination utilisée et la matrice considérée.

- L'utilisation des OAV suppose que l'intensité d'odeur perçue varie linéairement avec la concentration du composé odorant et avec la même pente quel que soit le composé, ce qui contredit les équations proposées dans le domaine de la psychophysique (Fechner, 1860 ; Stevens, 1961)

$$I = k(C - C_t)^n \quad \text{Loi de Stevens}$$

$$I = k' \ln (C/C_t) \quad \text{Loi de Fechner}$$

où I est l'intensité d'odeur, C la concentration, C_t le seuil de perception, k et k' , des constantes relatives à chaque composé et n l'exposant de Stevens, propre à chaque composé.

Cette méthode ne prédit pas l'activité d'un composé dans un mélange.

Ces critiques ont été reprises par Audoin *et al.* (2001) sur des solutions de furfuryl mercaptan, vanilline, furanéol®, scatole et cis-3-hexen-1-ol. Pour la vanilline et le scatole par exemple, pour une même valeur d'OAV, les intensités perçues variaient presque du simple au double. Ces auteurs ont montré également qu'il n'était pas possible de prédire la contribution relative de deux composés d'arôme (vanilline et furfuryl mercaptan) vis-à-vis de l'intensité du mélange.

Malgré ces critiques, Frijters (1978) affirme que les OAV peuvent donner des indications quant au pouvoir odorant des composés volatils. En effet, dans une étude sur l'arôme de la pomme, Plotto *et al.* (1998) ont montré que la hiérarchisation des zones odorantes en fonction de l'intensité mesurée par la méthode OSME coïncidait avec celle obtenue à partir des OAV. Dans ce cas, la non prise en compte des coefficients de Stevens n'a pas eu d'effet majeur sur la hiérarchisation des composés d'arôme associés aux zones odorantes.

L'autre approche évoquée précédemment est l'analyse olfactométrique. Dans la plupart des cas, les odorants trouvés dans des produits naturels sont présents à l'état de traces. Il est d'autant plus difficile de les détecter instrumentalement qu'ils sont en présence d'autres composés volatils à la fois beaucoup plus abondants et très peu odorants (Parliment, 1997 ; Mayol et Acree, 2001). L'analyse olfactométrique permet de mettre en évidence les composés odorants à l'aide d'un détecteur humain, souvent plus sensible que les détecteurs instrumentaux (Callement *et al.*, 2001). La GC-O est une méthode analytique qui associe par conséquent la chromatographie en phase gazeuse et l'analyse sensorielle. Après injection, le contenu de l'échantillon (extrait) est séparé dans la colonne

chromatographique. En sortie de colonne, l'effluent gazeux est divisé en deux parties, l'une dirigée vers un détecteur instrumental, généralement à ionisation de flamme (FID), l'autre dirigée vers un dispositif de flairage placé à la hauteur du nez d'un juge, appelé *port sniffing*. Cette méthode permet donc d'obtenir simultanément deux types de signaux : le chromatogramme de l'extrait et l'enregistrement des événements d'odeur perçus par le sujet. L'analyse olfactométrique est parfois utilisée de façon complémentaire au calcul des OAV (Preininger et Grosch, 1994 ; Schieberle, 1996 ; Aznar *et al.*, 2001).

1 .2. Les différentes méthodes d'analyse olfactométrique.

Le flairage de l'effluent gazeux destiné à déterminer quels composés volatils ont une odeur est une technique assez ancienne (Fuller *et al.*, 1964). Dans des travaux pourtant récents (Augris, 1994), l'analyse olfactométrique a été utilisée dans le seul but de connaître la qualité d'odeur des composés volatils élués sans qu'aucun indice olfactométrique relatif à l'impact olfactif des composés n'ait été déterminé. Néanmoins, ce type d'approche reste aujourd'hui marginal car la grande majorité des études utilisant la GC-O est basée sur des méthodes rationalisées, chacune donnant une expression différente d'un indice olfactométrique permettant de hiérarchiser les différentes zones odorantes individualisées. Ces méthodes peuvent être classées en trois grandes catégories :

- *Les méthodes de dilution* fondées sur l'analyse olfactométrique de dilutions successives de l'extrait jusqu'à atteindre le seuil de détection des composés. Deux méthodes existent : CHARMTM (*Combined Hedonic Aroma Response Measurement*) et AEDA (*Aroma Extract Dilution Analysis*).
- *Les méthodes d'estimation de l'intensité* où le sujet évalue directement l'intensité des odeurs perçues à partir d'un extrait, sans qu'aucune dilution ne soit réalisée. Deux variantes de cette méthode existent : la méthode post-intensité et les méthodes temps-intensité. Pour ces dernières, deux dispositifs ont été appliqués : OSME (du grec « *Odorat* ») et FSCM (*Finger Span Cross-modality Matching*).
- *Les méthodes des fréquences de détection d'odeur* fondées sur le nombre de sujets ayant perçu une sensation olfactive, exprimé en valeur absolue ou en fréquence de détection.

1.2.1. Les méthodes de dilution: CHARM™ et AEDA

Les méthodes de dilution sont, à l'heure actuelle, les plus utilisées. Ces deux techniques sont basées sur un protocole expérimental très similaire. Des dilutions successives de l'extrait total sont analysées jusqu'à ce qu'aucune odeur ne soit détectée. Les méthodes de dilution sont donc fondées sur le seuil de perception dans l'air des composés volatils et non sur une réelle mesure de leur intensité.

Acree *et al.* (1984) ont développé la méthode CHARM™. L'individu qui sent l'effluent doit indiquer le début et la fin de l'odeur puis la décrire. La valeur CHARM™ (c) s'exprime de la manière suivante :

$$c = d^{n-1}$$

où : - n est le nombre de réponses coïncidentes pour un indice linéaire de rétention donné

- d est le facteur de dilution

A partir de ces données, un traitement informatique permet de construire un "chromatogramme" CHARM™, où les valeurs de c figurent en ordonnée et les indices linéaires de rétention (ILR) en abscisse, obtenu après compilation des "réponses CHARM™" générées pour les différentes zones odorantes des dilutions successives. Les valeurs sont le plus souvent exprimées, après intégration, en surface de pics CHARM™.

Plus récemment, Acree et Barnard (1994) ont montré que la variance associée aux résultats d'un même sujet sur deux études différentes réalisées à un an d'intervalle restait stable. Ils ont également montré que, pour un groupe de 9 sujets sélectionnés, le rapport entre la variance moyenne et les variances extrêmes était inférieur à 3, ce qui indiquait une cohérence acceptable entre les sujets.

L'analyse CHARM™ a été appliquée à des études de composés olfactivement actifs sur de nombreux aliments comme la pomme (Cunningham *et al.*, 1986), le litchi (Ong et Acree, 1998b), le rambutan, fruit exotique (Ong *et al.*, 1998), les huiles essentielles de citron vert (Chisholm *et al.*, 2003). Concernant les boissons alcoolisées, la méthode CHARM a été appliquée aux vins de Chardonnay (Laurent *et al.*, 1994 ; Moio et Etiévant, 1995), de Riesling (Chisholm *et al.*, 1994 ; Chisholm *et al.*, 2003) et de Gewurztraminer (Ong et Acree, 1999).

L'autre méthode basée sur des dilutions successives de l'extrait s'appelle la méthode *AEDA*. Elle a été développée par Ullrich et Grosch (1987). Dans son principe, elle est en tout point comparable à l'analyse *CHARM*, car elle est aussi fondée sur la notion de seuil de perception. Mais elle permet de calculer une valeur *FD* (*Flavor Dilution*) qui, contrairement à la méthode *CHARM*, ne fait pas intervenir la durée de l'odeur. L'indice *FD* est le dernier facteur de dilution ayant permis le repérage d'une zone odorante. L'aromagramme *AEDA* est une représentation des *ILR* en abscisses et des *FD* en ordonnées.

Une variante de la méthode *AEDA* est la méthode *AECA* (*Aroma Extract Concentration Analysis*) qui a été proposée par Kerscher et Grosch (1997) pour limiter les pertes de composés d'arôme lors de l'étape de concentration. Pour réaliser l'*AECA*, le premier extrait analysé est celui récupéré directement après extraction, sans étape de concentration préalable. L'extrait subit ensuite des concentrations successives qui sont, à leur tour, analysées par *GC-O*.

La méthode *AEDA* est, de loin, la plus fréquemment utilisée. Elle a été appliquée à l'étude de nombreux aliments comme la sauce de viande de bœuf (Guth et Grosch, 1994), le sésame grillé (Schieberle, 1996), l'emmental (Preininger et Grosch, 1994), la tequila (Benn et Peppard, 1996), le camembert (Kubickova et Grosch, 1997) le chocolat au lait et la pâte de cacao (Schnermann et Schieberle, 1997), le homard (Lee *et al.*, 2001). Elle a été également très appliquée à l'étude de différents types de vins produits à partir des cépages comme le Gewürztraminer et le Scheurebe (Guth, 1997a), le Merlot et le Cabernet sauvignon (Kotseridis et Baumes, 2000), le Grenache (Ferreira *et al.*, 2002), le Maccabéo (Escudero *et al.*, 2004), le Chardonnay (Buettner, 2004).

Les valeurs *CHARM*TM et *FD* obtenues par les méthodes de dilution sont liées à la notion du nombre d'unités d'odeur. Par conséquent, ces méthodes sont soumises aux mêmes critiques que celles formulées à l'encontre des *OAV* (Frijters, 1978). Afin d'en tenir compte, Ong et ses collaborateurs (Ong et Acree, 1998 ; Ong *et al.*, 1998) ont défini l'indice *Odor Spectrum Values* (*OSV*), qui consiste à affecter la valeur *CHARM*TM d'un exposant de Stevens approximatif.

Les méthodes de dilution présentent plusieurs inconvénients. Le premier d'entre eux est la lourdeur de mise en œuvre. Dix dilutions sont parfois indispensables à l'analyse d'un produit. Cela multiplie le temps nécessaire et limite le nombre de sujets qui participent à l'analyse. Il est en effet courant, dans ce type

d'étude, de trouver des panels constitués d'un ou deux sujets. Il est également difficile de réaliser des répétitions ou de tester la reproductibilité entre sujets sans risque de lassitude (Mistry *et al.*, 1997). Pour écourter le temps consacré à une telle étude, Debonneville *et al.* (2002) ont créé un dispositif olfactométrique à trois postes pour permettre à trois sujets de travailler de façon simultanée.

L'utilisation de panels réduits à un ou deux sujets pose un problème majeur dans la mesure où l'on considère qu'environ 12% de la population présente des hyposmies ou anosmies vis-à-vis de certains composés d'arôme (Doty *et al.*, 1984). De plus, de nombreuses études relatives à l'analyse olfactométrique, ont mis en évidence de fortes différences interindividuelles de sensibilité (Abbott *et al.*, 1993 b ; Priser *et al.*, 1997 ; Le Guen *et al.*, 2000b). Tout cela a conduit Van Ruth et O'Connor (2001) à considérer que l'utilisation d'un panel était nécessaire pour obtenir des résultats d'analyse olfactométrique fiables et indépendants de la méthode employée.

Lors d'une étude comparative entre les méthodes CHARM™ et AEDA, Abbott *et al.* (1993b) ont observé que, pour un ILR donné, un sujet peut ne pas détecter une odeur à une dilution donnée et la détecter à la dilution suivante. Il est clair que les résultats diffèrent selon que l'on tient compte de la dernière dilution pour laquelle l'odeur a été détectée ou de celle qui précède l'absence de réponse. Récemment, Debonneville *et al.* (2002) ont développé un nouvel algorithme qui tient compte de ce cas de figure dans les calculs des valeurs CHARM™.

Un autre inconvénient des méthodes de dilution est l'impossibilité d'étudier les différences entre aromagrammes par des méthodes statistiques conventionnelles (Etiévant, 2002). Cependant, plusieurs auteurs ont trouvé des moyens d'estimer la significativité des différences entre des valeurs CHARM™ ou FD. Acree et Barnard (1994) ont, par exemple, montré qu'il était justifié d'appliquer des analyses statistiques classiques sur le logarithme des valeurs CHARM™ car la condition de normalité était respectée. Ferreira *et al.* (2001) ont réalisé des analyses de variance sur des valeurs FD pour comparer les profils aromatiques de 4 vins. Buettner et Schieberle (2001c) ont considéré deux valeurs FD avec un écart de deux dilutions, comme significativement différentes.

1.2.2. Les méthodes d'estimation directe de l'intensité

a) La méthode post-intensité

Cette méthode consiste à évaluer l'intensité des sensations dès leur perception dans l'effluent gazeux (Casimir et Whitfield, 1978). Les sujets donnent alors une note d'intensité avant ou après la description de l'odeur (Cormier *et al.*, 1991 ; Arora *et al.*, 1995 ; Cadwallader et Howard, 1998). Van Ruth et O'Connor, 2001) ont montré que le logarithme de la concentration du stimulus suivait une relation linéaire avec l'intensité perçue.

Ferreira *et al.* (2003) ont estimé l'intensité en utilisant une échelle de catégories très simple à quatre points : 0 = non détectable ; 1 = faible ; odeur difficilement reconnaissable ; 2 = clair mais pas intense ; 3 = intense. Ces auteurs ont montré que la relation entre les intensités, obtenues par un panel de 8 sujets, et les concentrations des composés testés permettait d'obtenir de bons coefficients de régression selon les modèles de Stevens, de Hill et, dans une moindre mesure, de Fechner.

Dans cette étude, le panel était capable de discriminer plus de neuf niveaux de concentrations. Néanmoins, un effet lié à la nature du composé a été mis en évidence car, si pour le benzoate de méthyle une différence d'un facteur de concentration de 1,3 était déjà perçue, la différence n'était perçue que pour un facteur 10 dans le cas de la β -damascenone. Les plus récentes applications de cette méthode ont porté sur le vin blanc (Lopez *et al.*, 2003) et sur le fromage (Frank *et al.*, 2004).

b) Les méthodes temps intensité.

McDaniel *et al.* (1989) ont développé une méthode qui permet aux sujets d'évaluer l'intensité d'odeur perçue au cours du temps. Le sujet effectue plusieurs flairages d'un même extrait et évalue en temps réel l'intensité d'odeur à l'aide d'un potentiomètre avec une échelle de 15 cm comprenant 16 points (0 = pas d'odeur, 7 = intensité modérée et 15 = intensité extrême). Les données d'intensité sont enregistrées grâce à un logiciel. Dans le même temps, le sujet doit fournir une description des odeurs perçues, également enregistrée. Les sujets réalisent plusieurs répétitions et la moyenne des intensités trouvées par les sujets au cours des répétitions permet d'obtenir un profil de l'extrait, qualifié d'osmogramme.

Pour tester la fiabilité de la méthode OSME, Da Silva *et al.* (1994) ont utilisé cinq solutions modèles contenant chacune six composés à des niveaux de concentration différents, qu'ils ont fait évaluer par quatre sujets après 12 séances d'entraînement. Cette étude a clairement montré que, pour cinq des six composés, l'intensité estimée des stimuli était significativement corrélée à la concentration des composés en application des lois de la psychophysique.

La méthode OSME présente trois avantages principaux :

- Le principe de la méthode repose sur les lois de la psychophysique (Piggott, 1990 ; Da Silva *et al.*, 1994 ; Mistry *et al.*, 1997).
- L'extrait ne subit pas de dilutions successives, ce qui permet, comparativement aux méthodes de dilution, d'avoir recours à un plus grand nombre de sujets.
- Les valeurs d'intensité peuvent être traitées par des tests statistiques usuels tels que le test de Student ou l'analyse de variance (Mistry *et al.*, 1997).

Malheureusement, cette méthode se heurte aussi à quelques inconvénients. En premier lieu, les variabilités intra et interindividuelles sont à l'origine de défauts de répétabilité et de reproductibilité dans l'application de la méthode OSME (McDaniel *et al.*, 1989 ; Guichard *et al.*, 1995). Afin d'améliorer la répétabilité des mesures, cette méthode nécessite une étape d'apprentissage puisqu'elle implique, pour le juge, une évaluation de l'intensité du stimulus (Griep *et al.*, 1998).

Très peu d'applications de la méthode OSME existent. La première a été réalisée par Miranda-Lopez *et al.* (1992). Elle concernait six vins de Pinot noir de différents millésimes et de différents degrés de maturité, produits en Oregon. Dans cette étude, chaque vin a été analysé à quatre reprises par un panel de quatre sujets. Pour un même sujet, des variations importantes entre les répétitions ont été signalées. Un fait surprenant est que les auteurs n'ont pas utilisé les valeurs d'intensité fournies par les osmogrammes pour distinguer les vins selon leur millésime ou le degré de maturité du raisin. Ils ont préféré utiliser la fréquence de citation de chaque descripteur, toutes zones odorantes confondues.

Néanmoins, lors d'applications plus récentes, les auteurs ont mis à profit les possibilités de traitement statistique qu'offre la méthode OSME (Priser, 1997 a ; Plotto *et al.*, 2000).

La méthode OSME a été appliquée à l'étude de l'arôme du vin de Pinot noir (Miranda-Lopez *et al.*, 1992), du Champagne (Priser, 1997 b), des pommes (Plotto *et*

al., 2000), du sucre liquide de betterave (Pihlsgård *et al.*, 2001), du jus de pamplemousse (Rouseff *et al.*, 2001) et des pousses de bambou fermentées (Fu *et al.*, 2002).

Une amélioration du dispositif OSME a été proposée par Etiévant *et al.* (1999). Cette méthode, appelée « Finger Span Cross-modality Matching » (FSCM), repose aussi sur les théories psychophysiques élaborées par Stevens (1975). Dans ce cas, au lieu de traduire l'intensité du stimulus olfactif sur une échelle de catégorie, le sujet est amené à convertir l'intensité perçue en une réponse kinesthésique, en l'occurrence l'écartement des doigts. Cette conversion entre deux modalités sensorielles a été utilisée avec succès dans le passé (Stevens et Stone, 1959 ; Ekman *et al.*, 1967 ; Guichard *et al.*, 1995). Le dispositif est constitué d'un potentiomètre muni de deux anneaux dans lesquels le sujet place le pouce et l'index, ce qui permet de mesurer l'écartement des doigts. Une intensité d'odeur maximale équivaut à un écartement maximal.

Malgré les différences interindividuelles et les mauvaises performances individuelles des sujets, Etiévant *et al.* (1999) montrent que la méthode FSCM donne des résultats satisfaisants à condition de considérer le résultat collectif. De plus, Callement *et al.* (2001) ont montré qu'il n'y avait pratiquement pas d'effet de l'entraînement sur les performances individuelles des sujets et que deux séances de familiarisation étaient, par conséquent, suffisantes pour une utilisation optimale du prototype FSCM. Dans une étude sur l'arôme des vins de Gewurztraminer, Bernet *et al.* (2002) ont montré que cette méthode pouvait être utilisée avec succès en faisant appel à des sujets naïfs. Jusqu'à maintenant, la méthode FSCM a été appliquée à l'étude de la bière (Etiévant, 2002) et du vin de Gewurztraminer (Bernet *et al.*, 2002).

1.2.3. La méthode des fréquences de détection

C'est la plus récente des méthodes olfactométriques. Elle repose sur le calcul des fréquences de détection d'odeur. Elle a d'abord été proposée par Roozen et ses collaborateurs (Linssen *et al.*, 1993) puis développée par Pollien *et al.* (1997). D'après ces auteurs, la fréquence de détection est corrélée au logarithme de la concentration du composé responsable du stimulus. Cette relation est basée sur l'hypothèse que, pour un composé donné, les seuils de détection d'une population suivent une distribution gaussienne. Partant de cette hypothèse, Pollien *et al.* (1997) ont montré que la fréquence de détection permettait d'estimer la concentration d'un

composé. Pour appliquer une telle méthode, l'extrait est analysé en l'état, ce qui nécessite de faire appel à un plus grand nombre de sujets que dans le cas des méthodes de dilution. Pollien *et al.* (1997) ont estimé que le nombre minimal de sujets était de 6 pour que l'écart entre les mesures d'un même produit soit inférieur à 20%. L'effectif optimal du panel serait compris entre 8 et 10 sujets. La méthode des fréquences de détection ne nécessite pas d'entraînement des sujets particulier à l'exception d'une familiarisation avec le dispositif olfactométrique. Pollien *et al.* (1997) ont montré que deux panels différents de sujets non entraînés pouvaient générer des aromagrammes comparables. Dans le protocole proposé par Pollien *et al.* (1997), en fonction des consignes données aux sujets, les indices olfactométriques sont tantôt qualifiés de NIF (*Nasal Impact Frequency*) dont la valeur est alors comprise entre 0 et 100%, tantôt qualifiés de SNIF (*Surface of Nasal Impact Frequency*). Chaque sujet doit repérer le début (méthode NIF) et, seulement dans le cas de la méthode SNIF, la fin de chaque événement d'odeur avant d'en donner une description. Les aromagrammes individuels sont cumulés en un aromagramme global où le nombre de détections (Linssen *et al.*, 1993) ou la fréquence de détection (Pollien *et al.*, 1997) est représenté en fonction du temps ou des indices de rétention. Dans les deux cas, les indices olfactométriques permettent de hiérarchiser les zones odorantes en fonction de leur impact olfactif.

Cette méthode a été utilisée sur l'eau minérale (Linssen *et al.*, 1993), le yaourt et le lait (Ott *et al.*, 1997), les haricots verts (Van Ruth *et al.*, 1995b), les dés de poivron rouge réhydratés (Van Ruth *et al.*, 1994), le Champagne (Priser *et al.*, 1997), le vin de Pinot noir (Aubry, 1999), les moules cuites (Le Guen *et al.*, 2000a, b et c), le beurre (Peterson et Reineccius, 2003), les huîtres (Piveteau, 2000 ; Pennarun, 2003), le cognac (Lablanquie *et al.*, 2002), le vin de Chardonnay (Le Fur *et al.*, 2003 ; Buettner, 2004).

D'après Pollien *et al.* (1997) et Van Ruth (2001), la fréquence de détection est corrélée à l'intensité du stimulus comme à la concentration du composé qui en est responsable. Néanmoins, les limites de cette corrélation sont atteintes dans le cas où il y a saturation de la réponse, inhérente à la mesure des fréquences de détection (Van Ruth et O'Connor, 2001 ; Priser, 1997 ; Bernet, 2000 ; Etiévant *et al.*, 1999). Ce phénomène se produit quand tous les sujets ont détecté un même stimulus (sa fréquence est alors maximale) alors que sa mesure d'intensité peut, théoriquement,

encore augmenter. Cela veut dire que la méthode des fréquences ne permet pas de différencier deux zones odorantes détectées par tous les sujets.

Selon Ferreira *et al.* (2003), comparée aux méthodes de post-intensité, la méthode des fréquences repose sur des données beaucoup plus simples car la réponse apportée par les sujets est de type oui/non (présence/absence d'un stimulus). Pour conserver une réponse globale précise, les auteurs font appel à un panel souvent plus large que dans le cas des méthodes d'estimation de l'intensité. Cela offre l'avantage de minimiser l'effet des différences interindividuelles, relatives, par exemple, aux hyposmies spécifiques, dans la mesure où chaque sujet ne représente que $1/n$ (n étant le nombre de sujets) de la réponse globale (Pollien *et al.*, 1997).

Une application originale de la méthode des fréquences de citation a été proposée par Le Fur *et al.* (2003). L'objectif de l'étude réalisée sur six vins de Chardonnay était de mettre en évidence des relations entre les résultats d'une analyse sensorielle descriptive et ceux d'une analyse olfactométrique, toutes deux traitées en fréquence de citations. Pour cela, les auteurs ont utilisé une approche analogue à celle de Miranda-Lopez *et al.* (1992) en se servant des fréquences de citation des descripteurs, toutes zones odorantes confondues.

1.2.4. Comparaison entre les différentes méthodes olfactométriques.

Plusieurs auteurs ont comparé ces méthodes afin d'évaluer les avantages et les inconvénients de chacune. Les principaux critères de comparaison étaient les suivants : la cohérence avec les lois de la psychophysique, la précision et la répétabilité des mesures, la lourdeur du protocole à mettre en œuvre et la compatibilité des données avec le traitement statistique.

Dans une comparaison entre les méthodes CHARM™ et AEDA, Abbott *et al.* (1993b) ont montré que, dans le cas de la méthode CHARM™, les sujets présentaient des difficultés à détecter la fin des odeurs, à l'origine d'erreurs dans le calcul des surfaces des pics CHARM™. De ce point de vue, la méthode AEDA se montre plus fiable.

Van Ruth et O'Connor (2001) n'ont pas trouvé de corrélation entre la méthode de dilution et la méthode d'évaluation directe de l'intensité. En revanche, Le Guen *et al.* (2000 b) ont montré le contraire : les méthodes AEDA, OSME et des fréquences

de détection étaient positivement corrélées entre elles de façon très significative. Ces auteurs soulignent que la méthode OSME est celle qui présente les meilleures corrélations avec les deux autres. Elle offre, en outre, l'avantage d'avoir un pouvoir de discrimination supérieur à celui des deux autres méthodes (Sérot *et al.*, 2001). Ce résultat rejoint celui de Ferreira *et al.* (2001) qui, dans une étude comparative entre la méthode AEDA et la méthode d'estimation directe de l'intensité, ont montré que la seconde méthode permettait une meilleure discrimination entre échantillons.

Comme on pouvait s'y attendre, Le Guen *et al.* (2000 b) ont montré que la méthode des fréquences de détection était au moins deux fois plus rapide que les méthodes OSME et AEDA. Elle est aussi plus répétable.

1 .3. Le préalable à l'analyse olfactométrique : optimisation

La qualité et la fiabilité des résultats de l'AO sont subordonnées aux conditions dans lesquelles l'analyse est mise en place. Trois étapes constituent un préalable indispensable à la réussite d'une AO : le choix de l'échantillonnage sur lequel porte l'analyse, le choix de la méthode d'extraction et le choix du panel.

1 .3.1. *Le choix de l'échantillonnage.*

Il est très rare dans l'abondante littérature concernant l'olfactométrie que les auteurs exposent leurs critères de choix des échantillons analysés. Néanmoins quelques indications sont parfois données. Par exemple, Ferreira *et al.* (2002) choisissent un vin possédant un arôme caractéristique du cépage étudié et ayant été primé dans un concours. Schieberle *et al.* (1993), après avoir réalisé une description sensorielle et une l'analyse olfactométrique sur quatre beurres de différents types, ont choisi celui qui présentait des arômes typiques de beurre, pour en étudier les composés d'impact. Schieberle et Hofmann (1997) ont réalisé une évaluation de six lots de fraises afin de sélectionner des échantillons possédant un arôme typique de fraise mûre. D'autres auteurs tels que Moio *et al.* (1994) mettent en place des études préalables pour évaluer ce niveau de représentativité et choisir les échantillons en conséquence. Comme nous l'avons exposé dans le premier chapitre, Dacremont et Vickers (1994) ont évalué le niveau de représentativité d'un groupe de fromages par rapport au concept « fromage Cheddar » pour réaliser par la suite une étude de validation du rôle des composés volatils impliqués dans l'arôme de ces fromages. De façon étonnante, l'analyse de volatils réalisée par Christensen et Reineccius (1995)

n'a pas été faite sur un fromage issu de l'étude de Dacremont et Vickers (1994) mais sur un fromage simplement choisi par les auteurs pour « son fort arôme, typique des Cheddar âgés et pour son manque de défauts ».

Néanmoins, les études où le choix des échantillons est justifié explicitement restent très minoritaires.

1.3.2. *Le choix de la méthode d'extraction : représentativité des extraits*

Quelle que soit la nature de la matrice étudiée, l'analyse olfactométrique est pratiquée le plus souvent sur un extrait. De rares tentatives infructueuses d'analyser la matrice sans faire d'extraction (Moio *et al.*, 1995) ont montré que cette étape était indispensable.

Plus encore, certains auteurs (Mistry *et al.*, 1997 ; Mayol et Acree, 2001) considèrent que la nature de l'extrait est le facteur principal qui conditionne la fiabilité des résultats de l'analyse olfactométrique. Par conséquent, le choix de la méthode d'extraction doit être réfléchi et optimisé au préalable. L'extraction est susceptible d'introduire des biais importants lors de l'analyse de composés volatils. Certaines méthodes sont à l'origine d'artefacts liés à des effets thermiques ou chimiques (oxydations, hydrolyses, réorganisations par action de la lumière ou des acides, estérifications,...) (Richard et Etiévant, 1997), ainsi qu'à des pertes de composés très volatils, notamment pendant la phase de concentration. De plus, chaque méthode d'extraction repose sur un principe de sélectivité à l'égard d'un groupe de composés constitutifs de la matrice fondé sur des caractéristiques physico-chimiques comme la polarité, le point d'ébullition ou la tension de vapeur. Certaines conditions d'application comme le rapport volumique matrice/solvant ou la mise en équilibre adoptée (statique ou dynamique) dans le cas de l'analyse d'espace de tête, peuvent donner des profils aromatiques sensiblement différents (Mayol et Acree, 2001).

Lorsqu'il s'agit de caractériser les composés volatils d'impact contenus dans un aliment, le choix de la méthode d'extraction et de ses conditions d'application doivent être dictés par le souci de maintenir une qualité d'odeur de l'extrait fidèle à celle de la matrice d'origine. Il s'agit alors d'évaluer la représentativité de l'extrait. Cette évaluation repose sur des méthodes d'analyse sensorielle destinées à sélectionner, parmi les différentes méthodes d'extraction testées, celle dont l'extrait restitué, aussi fidèlement que possible, l'odeur du produit étudié.

a) *Les méthodes d'analyse sensorielle utilisées pour évaluer la représentativité des extraits*

Van Gemert (1981) a défini les bases de l'évaluation sensorielle de la représentativité des extraits. L'auteur a proposé d'utiliser des tests descriptifs plutôt que des tests discriminatifs. Plus tard, Etiévant *et al.* (1994) ont proposé deux méthodologies différentes selon que l'étude porte sur un ou plusieurs produits. Dans le premier cas, il est conseillé d'utiliser le test de similitude dans lequel chaque extrait est comparé au produit de départ. Le degré de similitude est alors évalué sur une échelle linéaire de positionnement. Dans le cas où l'étude porte plusieurs produits d'une même catégorie, les auteurs proposent trois étapes incompressibles :

1. des tests triangulaires entre produits pour s'assurer que les produits sont bien significativement différents deux à deux. Deux produits jugés identiques sont écartés du dispositif, l'objectif étant de ne conserver que les produits dont les qualités d'odeur et d'arôme sont significativement différentes.
2. des tests triangulaires entre extraits obtenus par une même méthode à partir des produits dont la différence vient d'être évaluée. L'objectif est alors de vérifier si la différence entre produits se répercute à l'échelle de l'extrait. Dans le cas contraire, la méthode d'extraction est écartée dans la mesure où elle nivelle les différences d'origine.
3. des tests d'appariement, pour une méthode d'extraction donnée, entre extraits et produits d'origine. Ce type de test permet de vérifier s'il est possible de réaffecter l'extrait à son produit d'origine.

En complément et pour affiner les résultats obtenus lors de ces trois étapes, Etiévant *et al.* (1994) ont proposé de réaliser une analyse descriptive quantitative sur les produits et sur leurs extraits. Toutes les études ultérieures se sont inspirées, à quelques adaptations près, des travaux de Van Gemert (1981) et de Etiévant *et al.* (1994).

Les principaux tests utilisés sont :

Le test de similitude.

Ce test a été souvent utilisé car il offre l'avantage de pouvoir comparer directement différentes méthodes d'extraction entre elles. Il est rapide et ne nécessite pas d'entraînement. Il est demandé aux sujets d'évaluer la similitude olfactive entre chaque extrait et le produit d'origine à l'aide d'une échelle structurée ou non, bornée par « très différent » et « identique ». Les notes obtenues sont généralement traitées par une ANOVA et un test de comparaison multiple de moyennes. Dans une étude sur le fromage, Guichard *et al.* (1995) ont, par exemple, optimisé les conditions de pression de la distillation sous vide en s'intéressant au niveau de représentativité des différents extraits obtenus. De même, dans une étude sur la tomate (Langlois *et al.*, 1996), ce test a permis de choisir la méthode d'inactivation enzymatique et la durée de distillation donnant le distillat dont la qualité d'odeur était la plus représentative. Sur le Champagne, Escudero et Etiévant (1999) ont montré par un test de similitude qu'un distillat protégé de l'oxydation par l'addition de BHA (2-tert-butyl-4-methoxyphénol) était plus représentatif qu'un distillat obtenu sans prendre cette précaution. Plus récemment, Charles *et al.* (2000) ont montré, sur le vinaigre, que l'extraction liquide-liquide au dichlorométhane était la plus représentative des méthodes d'extraction évaluées. Le Quéré *et al.* (1996) se sont également servi de ce test pour optimiser la pression d'hydrodistillation sous vide de fromage ainsi que pour choisir la matrice de réincorporation la plus appropriée. Une autre application du test de similitude, sur des vins de Syrah (Abbott *et al.*, 1993a) a montré que l'extraction au dichlorométhane et l'extraction au CO₂ supercritique étaient les méthodes les plus représentatives. Sérot *et al.* (2001) ont également étudié la représentativité de six méthodes d'extraction différentes sur du moût par des tests de similitude.

Une variation intéressante de ce test a été proposée par Bernet (2000), lors d'une étude sur le vin de Gewürztraminer. Après avoir vérifié par des tests triangulaires les différences entre trois vins, d'une part, et entre leurs trois extraits, d'autre part, les auteurs ont comparé chaque vin à chacun des trois extraits sur une échelle de similarité structurée en six points. Toutes les paires possibles vin-extrait ont été présentées à tous les sujets (n = 19).

Bernet (2000) a ainsi clairement montré que les meilleures notes de similitude ont été obtenues en comparant chaque extrait avec le vin dont il était issu. Après avoir fait subir aux démixats une distillation sous vide, les tests de similitude ont été refaits et ont produit un résultat analogue, démontrant que l'étape de distillation ne nuisait pas à la représentativité des extraits obtenus par démixtion.

Les tests discriminatifs : appariement, triangulaire et duo-trio.

Le test d'appariement a pour but de vérifier si les extraits conservent des caractéristiques olfactives leur permettant d'être correctement couplés à leur produit d'origine. Ce test est utilisé pour une méthode d'extraction donnée appliquée, en général, à deux produits sensoriellement différenciés. Les sujets doivent appairer chaque extrait au produit dont il est issu. Le résultat d'un tel test s'exprime par le taux d'appariements corrects. Si deux méthodes d'extraction sont comparées entre elles, ce sont les taux de réussite obtenus pour chaque méthode qui sont comparés grâce à un test du χ^2 . Ce type de test n'a été que rarement utilisé. Abbott *et al.* (1993c) ont complété ce test par une analyse descriptive quantitative afin d'étudier la représentativité d'extraits de deux bières obtenus par extraction liquide-solide sur un mélange de résines XAD. Ce test a également été utilisé par Guyot *et al.* (1996) et lui a permis de montrer que les extraits aqueux étaient mieux appariés à leur beurre d'origine que les extraits obtenus sous vide.

Ferreira *et al.* (2002) ont voulu vérifier si l'extraction sur résine XAD4 conservait les caractéristiques olfactives du vin de Grenache rosé. Pour cela, ils ont comparé un extrait du vin étudié à celui d'un vin neutre par un test triangulaire et un test duo-trio. Les résultats ont montré que l'extrait était représentatif du vin étudié.

L'analyse descriptive quantitative

Malgré la lourdeur de sa mise en œuvre, l'analyse descriptive quantitative a été très fréquemment utilisée dans les études de représentativité des extraits. Dans leur étude sur la bière, Abbott *et al.* (1993c) ont réalisé une analyse descriptive quantitative sur deux échantillons et sur leurs extraits respectifs. Sept descripteurs avaient permis de discriminer les deux bières étudiées tandis que seulement 3 d'entre eux ont permis de discriminer les deux extraits. Cela illustre le fait que l'extraction, aussi respectueuse qu'elle soit de la qualité d'odeur globale de la matrice étudiée, engendre, sinon une distorsion, au moins une simplification du spectre

olfactif du produit d'origine. De façon analogue, Priser *et al.* (1997) ont évalué, sur du Champagne, la représentativité de trois méthodes d'extraction : la démixtion suivie d'une distillation sous vide, l'extraction liquide-liquide au dichlorométhane et l'extraction liquide-solide sur un mélange de résines XAD2, XAD7 et XAD16. Dix descripteurs discriminant entre les méthodes d'extraction, tous vins confondus, ont été trouvés. L'extrait obtenu par la méthode de démixtion a été perçu comme le plus proche du Champagne d'origine pour la plupart des descripteurs.

Concernant les huîtres, Pennarun *et al.* (2001) ont comparé différentes conditions d'hydrodistillation. Le résultat de l'analyse descriptive quantitative a montré que le distillat le plus représentatif était obtenu à partir d'huîtres entières et d'eau ultra pure à 20°C. De façon analogue, Le Guen *et al.* (2001) ont évalué de façon descriptive l'effet des différentes phases de l'extraction (hydrodistillation sous vide, extraction au dichlorométhane puis concentration) sur la représentativité d'un extrait de moules cuites. Il ont conclu que l'odeur de la moule cuite était le plus fidèlement restituée au terme du protocole complet.

Une forme simplifiée de l'analyse descriptive consiste à raisonner en fréquence de citation de chaque descripteur. Elle évite d'avoir recours à un entraînement relatif à la mesure d'intensité d'odeur. Dans une étude sur le vin, Moio *et al.* (1995) se sont intéressés à la méthode d'extraction par distillation. Une analyse descriptive de ce type, des vins et de leurs extraits respectifs, a montré que la distillation permettait de conserver la plupart des notes aromatiques présentes dans le vin d'origine. Se servant de cette méthode dans l'étude sur l'arôme du beurre, Guyot *et al.* (1996) ont montré que l'extrait obtenu par distillation sous vide n'avait pas les notes de lait, crème et noisette présentes dans le produit d'origine mais possédait par contre des notes de plastique et de caramel. En revanche, l'extrait aqueux présentait des notes rencontrées dans le beurre en plus des notes caramel et herbacé. Plus récemment, cette méthode a été appliquée à l'étude de divers extraits de cafés torréfiés à des niveaux de chauffe différents (Sarrazin *et al.*, 2000). En plus d'un test de similitude, les auteurs ont demandé aux sujets de décrire chaque échantillon avec leur propre vocabulaire. Les fréquences de citation des descripteurs ont conforté et illustré les résultats du test de similitude. En effet, la distillation sous vide suivie d'une extraction liquide-liquide au dichlorométhane a été jugée la plus représentative pour le café vert et le niveau de torréfaction modéré. En revanche, c'est l'extraction-distillation simultanée qui a donné l'extrait le plus

représentatif pour le plus faible niveau de torréfaction. Cette méthode a servi également à Sérot *et al.* (2001) dans une étude sur des moûts de raisin, pour confirmer que l'extrait au dichlorométhane suivi d'une concentration était le plus représentatif de l'arôme des moûts étudiés.

b) La forme sous laquelle les extraits sont présentés

Certains extraits peuvent être présentés directement au panel à condition que cela n'introduise pas de biais dans la perception des arômes. Ces biais peuvent avoir diverses origines : des intensités d'odeur de l'extrait et du produit de départ très différentes, un effet dû à la composition du milieu de réincorporation (l'effet matrice) ou la présence d'odeurs parasites attribuées, le plus souvent, au solvant.

Dans le cas où il y a comparaison entre produit d'origine et extrait (tests de similitude ou d'appariement, analyse descriptive), l'iso-intensité doit être respectée. Pour cela, le facteur de concentration de l'extrait peut servir d'indicateur mais des réajustements sont souvent nécessaires pour trouver le meilleur rapport volumique entre extrait et milieu de réincorporation, dans le souci de satisfaire au critère d'iso-intensité. Ainsi, Abbott *et al.* (1993 c) ont ajusté le volume de l'extrait à 0,45 fois celui de la bière afin d'obtenir des intensités comparables. Dans l'hypothèse d'un rendement d'extraction de 100% de tous les composés volatils, ce volume aurait dû être identique à celui de la bière ayant subi l'extraction. Le fait qu'il soit inférieur est imputable à des rendements d'extraction non quantitatifs et surtout à une plus grande solubilité des composés d'arôme dans le milieu de réincorporation qui contenait 50% d'éthanol, alors que les bières n'en contenaient que 5 et 6%. Dans le cas d'une expérimentation sur des beurres réalisée par Guyot *et al.* (1996), le distillat obtenu sous vide a dû être dilué jusqu'à un volume deux fois supérieur à celui du beurre extrait pour obtenir des intensités comparables, et de 1,4 fois supérieur lorsque les arômes sont extraits directement par de l'eau. Ces facteurs de dilution inverses par rapport à l'exemple des bières s'expliquent par une rétention beaucoup plus importante des composés d'arôme dans la matrice lipidique que dans l'eau.

Cependant, le mode d'évaluation de l'iso-intensité n'est jamais détaillé dans la littérature relative à la représentativité des extraits.

La littérature rapporte que plus la composition du milieu dans lequel l'extrait est incorporé est proche de celle du produit d'origine, plus l'odeur perçue est jugée

représentative. Dans le cas des boissons alcoolisées, le milieu de réincorporation le mieux adapté est un milieu hydroalcoolique (Abbott *et al.*, 1993 c ; Bernet *et al.*, 1999). Pour les extraits de moules ou d'huîtres, l'extrait obtenu est alors dilué dans de l'eau (Le Guen *et al.*, 2001 ; Pennarun, 2002). Dans le cas des matrices riches en lipides, comme le beurre ou le fromage, les extraits sont réincorporés dans des émulsions formées de paraffine et d'eau (Le Quéré *et al.*, 1996 ; Guyot *et al.*, 1996).

Certains solvants d'extraction, comme le dichlorométhane, présentent l'inconvénient d'être olfactivement détectable (Moio *et al.*, 1995). Afin de se placer en dessous du seuil de perception du solvant, plusieurs solutions ont été proposées. Dans certains cas, le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif (Abbott *et al.*, 1993c) Dans le cas assez répandu où l'extrait est présenté sur des mouillettes utilisées en parfumerie, la procédure consiste à y déposer quelques microlitres d'extrait concentré, à laisser le solvant s'évaporer avant d'introduire la mouillette dans un flacon étanche en vue de l'évaluation sensorielle. Les temps d'évaporation du solvant donnés dans la littérature sont très variables. Pour le dichlorométhane, il varie de 30 secondes (Sarrazin *et al.*, 2000 ; Le Guen *et al.*, 2001) à 6 minutes (Priser *et al.*, 1997).

c) *Le cas des extraits dits « non manipulables »*

Afin de tenir compte de l'influence des conditions réelles de consommation des aliments sur la perception des arômes, deux méthodes d'extraction ont été mises au point. Il s'agit du *nosespace* (Taylor et Linforth, 1994) et du *mouthspace* (Delahunty *et al.*, 1996 ; Etiévant *et al.*, 1999). Ces méthodes prennent en compte le comportement des composés d'arôme lorsqu'ils sont placés dans la cavité buccale, qu'il y ait ou non mastication. Le sujet doit alors mettre en bouche et ingérer l'aliment avant d'expirer par le nez ou par la bouche. Les composés volatils ainsi libérés sont piégés sur un adsorbant puis analysés par olfactométrie. Ces extraits sont dits non manipulables dans la mesure où leur nature interdit toute réintroduction dans un milieu modèle. Les extraits de type SPME comme ceux de type headspace, statique ou dynamique, appartiennent aussi à cette catégorie. L'évaluation de la représentativité de ces formes très particulières d'extrait est néanmoins rendue possible grâce à deux alternatives qui ont été développées récemment :

l'olfactométrie directe et la collecte de l'effluent gazeux en sortie de colonne chromatographique dans des sacs en téflon®.

La première méthode, rapportée par Rega *et al.* (2003) consiste à utiliser un dispositif GC-O dans lequel la colonne capillaire est remplacée par une ligne de transfert en silice, désactivée. De cette façon, quelques secondes après l'injection, la totalité des composés volatils contenus dans l'extrait est transférée et peut alors être évaluée olfactivement. Les sujets sont donc en mesure de comparer l'odeur de l'effluent gazeux avec celle du produit d'origine, comme dans un test de similitude ou d'appariement classique.

La seconde alternative, proposée par Mehinagic *et al.* (2003) consiste à collecter l'effluent chromatographique, à l'exception du solvant, dans un sac en téflon®. Ce dispositif permet ensuite la libération contrôlée du contenu gazeux qui peut alors être évalué par analyse sensorielle et être comparé à l'odeur de l'aliment.

d) Les méthodes d'extraction appliquées à l'étude de l'arôme des vins

D'après la littérature, plusieurs méthodes d'extraction permettent d'obtenir des extraits représentatifs de l'arôme du vin. Dans le cas du vin de Syrah, Abbott *et al.* (1993a) ont montré que l'extraction au dichlorométhane et l'extraction au CO₂ supercritique donnait les extraits les plus représentatifs.

La méthode d'extraction au dichlorométhane a également été recommandée par Moio *et al.* (1995), en particulier pour des vins de Chardonnay. Le distillat, bien que jugé très représentatif, présente l'inconvénient de ne pas être assez concentré pour être analysé par GC-O.

L'autre méthode d'extraction proposée est la démixtion. Cette méthode consiste à favoriser la formation de deux phases, à partir d'un mélange homogène d'eau et d'alcool, par addition d'un sel minéral. Singleton (1961) a optimisé cette méthode en utilisant du sulfate d'ammonium. Ce sel permet de diminuer le pouvoir solvant de la phase aqueuse par saturation avec un électrolyte fort. L'extrait (le démixat) a été jugé représentatif dans le cas des vins de Gewurztraminer (Bernet *et al.*, 1999) et dans celui du Champagne (Priser *et al.*, 1997). Néanmoins, ces derniers ont montré que le démixat devait subir une distillation sous vide avant d'être analysé en GC-O. Un test 2 parmi 5 a permis aux auteurs de montrer qu'il n'y avait pas de différences significatives entre l'arôme du démixat et celui du distillat.

1.3.3. Sélection d'un panel apte à réaliser l'analyse olfactométrique

a) Les raisons de la sélection

L'analyse olfactométrique repose, pour une part, sur la perception et la description de stimuli olfactifs générés par les composés volatils contenus dans l'extrait et séparés par chromatographie en phase gazeuse. A ce titre, l'analyse olfactométrique est confiée à un jury dont il convient d'évaluer les aptitudes sensorielles. Une étape préalable de sélection des membres du panel s'avère donc nécessaire.

La pratique de la GC-O implique une forte sollicitation des sujets. Les aptitudes sensorielles et la capacité à décrire les odeurs varient d'un sujet à l'autre, et tous les individus ne sont pas aptes à accomplir tous les tests (Stone et Sidel, 1985). Par conséquent, la sélection d'un panel, établie en fonction des exigences propres à la tâche demandée, est une pratique courante en analyse sensorielle.

Il n'y a aucune raison qu'il en soit autrement pour la GC-O. La tâche à accomplir est complexe. En effet, sur toute la durée de l'analyse, les sujets doivent rester en état de vigilance pour pouvoir, à tout moment, repérer une odeur. De plus, à chaque odeur perçue, une série d'informations doit être donnée dans un laps de temps souvent très court. Les sujets doivent indiquer le début et parfois la fin de chaque odeur.

- Selon la méthode utilisée, il peut leur être demandé d'estimer l'intensité de l'odeur perçue.
- Ils doivent enfin décrire l'odeur avec leur propre vocabulaire et indiquer le temps de rétention affiché.

D'après Etiévant *et al.* (1999), la plupart des odeurs ne dure pas plus de 4 secondes. Il convient donc aux sujets d'être très réactifs. En raison des co-élutions, il arrive fréquemment que deux odeurs, voire davantage, se superposent, ce qui rend leur détection et leur description plus difficile encore. La capacité des sujets à décrire les odeurs est donc également primordiale.

Les zones odorantes obtenues par GC-O sont caractérisées par trois types de paramètres : l'indice olfactométrique, l'indice linéaire de rétention (ILR) moyen ou l'intervalle d'ILR et les descripteurs de l'odeur perçue. Toutes ces informations sont utiles lors de l'étape ultérieure d'identification.

L'ILR des événements d'odeur est le principal critère sur lequel s'appuient les auteurs pour compiler des données individuelles en un aromagramme global (Acree *et al.*, 1984 ; Ullrich et Grosch, 1987 ; Ott *et al.*, 1997 ; Le Guen *et al.*, 2000a). Certains auteurs (Van Ruth *et al.*, 1996 ; Pollien *et al.*, 1997) ont néanmoins préféré se baser sur les temps de rétention, bien qu'indépendamment du sujet, ils fluctuent d'une analyse à l'autre d'un même extrait. Il a été montré que l'ILR d'une odeur est soumis à des variations dues à des différences de sensibilité et de réactivité entre les membres du panel (Le Fur *et al.*, 2003). Des individus très sensibles vont pouvoir repérer l'odeur dès l'apparition du composé, dans la montée du pic chromatographique correspondant, tandis que d'autres, moins sensibles, ne la localiseront, s'ils la perçoivent, que plus tard, au sommet du pic. La réactivité se traduit par la rapidité du sujet à décider s'il est ou non en présence d'une odeur, et à générer un signal d'enregistrement. Pour une même zone odorante, l'écart entre la détection d'un individu à la fois très sensible et très réactif et celle d'un individu à la fois peu sensible et peu réactif peut aller au-delà de 10 unités d'indice de rétention (Le Fur *et al.*, 2003). Cette source de variation explique la difficulté qu'il y a à délimiter les zones odorantes.

L'autre aspect de l'analyse olfactométrique qui relève directement des aptitudes du panel concerne la description des odeurs relatives aux différentes zones odorantes. Il est très rare qu'une liste préétablie de descripteurs soit proposée aux sujets. Seuls Acree *et al.* (1984), Linssen *et al.* (1993) et Pihlgård *et al.* (2001) ont adopté cette procédure. Malgré la contrainte supplémentaire qu'elle ajoute, cette pratique est intéressante pour limiter la variabilité du vocabulaire en dépit de l'appauvrissement de l'information qu'elle engendre et du manque de spontanéité qu'elle suscite. Pour ces diverses raisons, la pratique la plus courante en AO est de laisser les sujets décrire les odeurs avec leur propre vocabulaire. *A contrario*, les descripteurs générés pour un même composé sont parfois différents d'un sujet à l'autre. Ils ne concordent pas toujours avec les termes contenus dans les bases de données ou la littérature. De plus, l'expérience acquise dans notre laboratoire montre que tous les sujets ne parviennent pas à décrire la totalité des stimuli, ce qui se manifeste, à chaque analyse GC-O, par un pourcentage d'inconnu. Il arrive, enfin, que les termes générés, bien qu'explicites, soient considérés comme inappropriés dans le cas où ils traduisent des caractéristiques de nature gustatives, trigéminales, hédoniques ou intensives (Le Fur *et al.*, 2003).

La variabilité et parfois l'imprécision du descriptif sont préjudiciables à la réalisation des étapes ultérieures de traitement des données et d'identification des volatils. En effet, pour obtenir les indices olfactométriques, il faut nécessairement que les zones odorantes aient été délimitées. Il est clair que la cohérence des ILR comme des descripteurs constituent une aide à la décision de regrouper tels événements d'odeur dans une même zone odorante. En revanche, des événements d'odeur décrits de façon disparate ne feront qu'augmenter la difficulté de délimiter les zones odorantes. Lors de l'identification du composé responsable d'une zone odorante, le fait de disposer d'une description consensuelle est un atout pour orienter la prospective ou confirmer le résultat.

Tous ces éléments concourent à justifier le besoin, à la fois, de sélectionner un jury dont les aptitudes le prédisposent à réaliser une analyse olfactométrique et de le familiariser avec le dispositif instrumental.

b) Sélection et entraînement des jurys destinés à l'analyse olfactométrique.

Sélection

Malgré l'abondante littérature relative à l'analyse olfactométrique, il est rare de trouver des détails sur la composition du panel et sur les moyens mis en œuvre pour le réunir. Qu'il s'agissent des méthodes de dilution ou des méthodes de fréquence de détection d'odeur, rares sont les indications relatives à la sélection des sujets ou à leur familiarisation avec le dispositif analytique. Dans ce cas de figure, nous sommes même en droit de nous demander si ces dispositions ont été prises. Dans les exemples qui suivent, aucune précision n'est donnée sur la nature du jury (Cunningham *et al.*, 1986 ; Guth, 1997a ; Aznar *et al.*, 2001 ; Christensen et Reineccius, 1995 ; Tairu *et al.*, 2000). D'autres auteurs se contentent d'évoquer que le ou les sujets étaient expérimentés (Moio *et al.*, 1994 ; Ott *et al.*, 1997 ; Charles *et al.*, 2000) ou entraînés (Kotseridis et Baumes, 2000 ; Kotseridis *et al.*, 2000 ; Goodner *et al.*, 2000 ; Lopez *et al.*, 2003) mais aucune précision n'est donnée sur la nature de l'entraînement.

A ce titre, Friedrich et Acree (1998b) ont été un peu plus précis. Ils soulignent que les sujets ont été sélectionnés sur leur sensibilité et sur la recherche d'anosmie spécifique sans, pour autant, donner davantage de renseignements sur le protocole de sélection. La sensibilité constitue un critère pertinent pour sélectionner les sujets

d'un panel de GC-O au point qu'elle est évoquée comme telle par plusieurs auteurs (Linssen *et al.*, 1993 ; Kirchoff et Schieberle, 2002 ; Le Fur *et al.*, 2003). Ce critère de sélection est tout particulièrement adapté aux méthodes de dilution ou d'estimation de l'intensité. Très récemment, Frank *et al.* (2004) ont testé les facultés olfactives de l'unique sujet avec lequel ils ont travaillé grâce au test clinique de Sticks, conçu à l'origine pour détecter des déficiences d'odorat (Hummel *et al.*, 1997). Dans le cas des méthodes de fréquence de détection, ce critère n'est pas fondamental. En effet, Pollien *et al.* (1997) précisent que la hiérarchisation des zones odorantes sur la valeur de fréquence et le nombre de zones dites saturées dépend surtout de la présence, au sein du panel, de sujets dont les sensibilités diffèrent. C'est alors la taille du panel qui prime.

Très peu d'éléments ont été donnés dans la littérature au sujet d'un autre critère pourtant décisif qu'est la capacité à décrire des odeurs. Elle a été prise en compte par Linssen *et al.* (1993) et par Le Fur *et al.* (2003) pour sélectionner les sujets destinés à la GC-O.

Issanchou *et al.* (1995) ont proposé une méthode de sélection des sujets adaptée à l'analyse descriptive quantitative. Plusieurs de ces tests pourraient être appliqués à la sélection d'un jury d'AO car ces deux approches requièrent des capacités comparables, en particulier, des capacités à décrire les sensations olfactives. D'un point de vue méthodologique, les auteurs indiquent que la sélection doit être adaptée à la nature du produit évalué et à la tâche requise. Par conséquent, le produit doit être présenté dès que possible au cours des tests de sélection. En accord avec Sauvageot (1975), les auteurs fixent *a priori* un seuil d'élimination des sujets pour chaque test. Ils recommandent également d'utiliser un panel externe, le justifiant en termes de coût et de disponibilité. Néanmoins, il est courant, en AO, que certains sujets qui composent le panel soient recrutés parmi les membres du laboratoire (Ferreira *et al.*, 2001 ; Bernet *et al.*, 2002 ; Le Fur *et al.*, 2003 ; Engel *et al.*, 2002). D'autres critères de sélection, tout aussi déterminants, ont été évoqués dans la littérature : il s'agit de la motivation (Issanchou *et al.*, 1995 ; Bernet *et al.*, 2002) et la disponibilité des sujets (Linssen *et al.*, 1993 ; Issanchou *et al.*, 1995).

Entraînement et familiarisation

Contrairement à la sélection du panel d'AO, il est plus souvent question dans la littérature d'entraînement ou de familiarisation du jury. C'est naturellement dans le

domaine des méthodes temps-intensité, là où la tâche sensorielle nécessite un apprentissage, que l'on trouve des indications précises sur les conditions d'entraînement des sujets. Da Silva *et al.* (1994) ont proposé un protocole adapté à la méthode OSME. Les objectifs de l'entraînement étaient de différentes natures : la familiarisation avec le dispositif instrumental, avec la procédure de report de l'intensité perçue sur une échelle de notation et avec les propriétés odorantes des composés étudiés. Deux solutions de six composés appartenant à différentes classes chimiques et ayant différentes qualités d'odeur sont analysées en GC-O par les sujets. Ces deux solutions correspondent à deux niveaux de concentration, l'une très concentrée, l'autre peu concentrée. Une série de standards est également analysée et sert de référence d'intensité. Il est demandé aux sujets d'indiquer le standard de référence dont l'intensité est la plus proche de celle de chacun des six composés évalués. Cet entraînement permet de réduire les différences inter et intra-individuelles.

Concernant la méthode FSCM, Etiévant *et al.* (1999) proposent un entraînement avec des solutions de butyrate d'éthyle de concentrations décroissantes. Cet entraînement sert en même temps de test de sélection. Dans une première étape de familiarisation, les sujets sont informés de la diminution progressive de la concentration des solutions évaluées dans chaque série. Dans l'étape suivante, l'ordre des concentrations du composé, toujours connu par le sujet, peut varier d'une série à l'autre. Dans la dernière étape, celle de l'évaluation, les sujets ne savent pas dans quel ordre les différentes concentrations vont être injectées. Une ANOVA sur les données de la dernière série, a permis aux auteurs de sélectionner 4 des 7 sujets en fonction de leur capacité à discriminer les différentes concentrations.

Plusieurs auteurs ont procédé à un entraînement des sujets orienté vers la description et la reconnaissance d'odeurs à partir de solutions de standards (Linssen *et al.*, 1993 ; Piveteau, 2000 ; Rouseff *et al.*, 2001 ; Fu *et al.*, 2002 ; Lablanquie *et al.*, 2002 ; Pennarun, 2003). En effet, d'après Cain (1979), cité par Friedrich et Acree (1998), l'entraînement sur une série de composés volatils et sur un vocabulaire normatif améliore, notamment à court terme, la reproductibilité des résultats.

Le Guen (2000) a utilisé le Champ des Odeurs® (Jaubert *et al.*, 1987a et b) pour entraîner un panel composé de 13 sujets à la reconnaissance d'odeurs. Cet entraînement a eu un effet significatif car 12 des 13 sujets ont amélioré leurs

performances. Des séances de GC-O, réalisées avant et après entraînement, sur une solution modèle constituée des 43 composés du Champ des Odeurs, ont permis de vérifier l'amélioration globale de la qualité et la cohérence de la description permettant une meilleure harmonisation du vocabulaire utilisé par des sujets lors des séances ultérieures d'AO.

Priser (1997), a constaté que, pour la majorité des sujets, le nombre d'odeurs perçues lors de la première analyse était beaucoup plus élevé que lors des analyses suivantes. Ceci a été attribué à un manque d'accoutumance avec le dispositif instrumental. L'auteur propose de réaliser une première séance de GC-O dans le seul but de familiariser les sujets avec l'environnement analytique : l'appareillage, le nombre et la fréquence des sensations perçues, la nature de la tâche. En effet, certains auteurs (Linssen *et al.*, 1993 ; Callement *et al.*, 2001 ; Rouseff *et al.*, 2001) ont réalisé systématiquement des séances de familiarisation des sujets avec le dispositif olfactométrique avant de passer aux véritables séances d'analyse.

1.3.4. Les dispositions prises pour la suite de l'étude

La qualité et la fiabilité des résultats de l'analyse olfactométrique sont liées aux conditions dans lesquelles l'analyse est mise en place. Trois étapes constituent un préalable indispensable à la bonne marche d'une AO : le choix de l'échantillonnage sur lequel porte l'analyse, le choix de la méthode d'extraction et le choix du panel. Ces trois points vont retenir notre attention afin de réunir les conditions optimales nécessaire à la réussite de l'analyse olfactométrique

Il était clair que la nature de l'échantillonnage devait être dictée par les résultats consécutifs à l'étude de l'espace sensoriel des vins de Chardonnay (Chapitre 1). Un sous-ensemble de 18 vins a été sélectionné, parmi les 48 vins du dispositif initial, pour illustrer les deux populations opposées de l'espace sensoriel. Neuf d'entre eux sont considérés comme représentatifs des vins de Chardonnay tandis que les neuf autres sont, *a contrario*, considérés comme non représentatifs. Rappelons que cette sélection avait été opérée à partir des résultats obtenus par les experts en mode orthonasal pour mettre en évidence le fait que des similarités perceptives pouvaient guider, de façon prédominante, le jugement de la typicité réalisé par des experts. C'est donc ce sous-ensemble de 18 vins qui sera soumis à l'analyse olfactométrique. Par sa composition, il matérialise le clivage entre deux

populations extrêmes et renferme des vins qui correspondent aux quatre cas de figure décrits dans le chapitre précédent.

Compte tenu du nombre élevé d'échantillons, la méthode olfactométrique qui s'impose est celle des fréquences de détection d'odeur.

La représentativité de trois méthodes d'extraction sera testée. Les deux premières sont directement inspirées de la littérature. En effet, deux méthodes d'extraction appliquées aux vins de Chardonnay ont déjà fait leurs preuves : l'extraction au dichlorométhane et la démixtion suivie d'une distillation sous vide. Une troisième méthode, jamais testée auparavant, sera également évaluée. Il s'agit de la démixtion suivie d'une extraction au dichlorométhane. Le problème est désormais de choisir, parmi ces trois méthodes, celle qui donnera l'extrait le plus représentatif.

Enfin, la méthode d'analyse olfactométrique retenue impose un jury d'une taille importante. Une véritable sélection va être entreprise. 29 sujets vont participer à des tests de sélection. Les critères seront les suivants : la capacité à décrire des odeurs de la façon la plus consensuelle possible, la recherche d'hyposmies pour une série de molécules dites à risque, la bonne utilisation du dispositif olfactométrique et la répétabilité dans la détection et dans la description lors de mises en situation où un extrait de vin sera analysé. Les tests de sélection serviront, dans le même temps, aux sujets à se familiariser avec l'environnement analytique.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. L'échantillonnage

Comme nous venons de l'évoquer, l'échantillonnage est composé de 18 vins, subdivisés en deux groupes opposés de 9 vins, les uns considérés comme de bons exemples de vins de Chardonnay, les autres comme de mauvais exemples. La liste des 18 vins en question est donnée dans le tableau 9 déjà présenté dans le chapitre 1 (tableau 7).

Tableau 9 : Les 18 vins appartenant aux deux niveaux de typicité.

| | Code | Cépage | Note orthonasale | | Code | Cépage | Note orthonasale |
|------------------|------|-----------------|------------------|---------------|------|--------------------|------------------|
| MAUVAIS EXEMPLES | S4 | Sauvignon blanc | 1,05 | BONS EXEMPLES | A2 | Aligoté | 5,81 |
| | M1 | Marsanne | 2,03 | | B3 | Melon de Bourgogne | 6,14 |
| | Y2 | Sylvaner | 3,16 | | C6 | Chardonnay | 6,18 |
| | H1 | Chenin | 3,49 | | C15 | Chardonnay | 6,24 |
| | C18 | Chardonnay | 3,99 | | C1 | Chardonnay | 6,35 |
| | C14 | Chardonnay | 4,03 | | C27 | Chardonnay | 6,45 |
| | C2 | Chardonnay | 4,12 | | C9 | Chardonnay | 6,5 |
| | C20 | Chardonnay | 4,16 | | B2 | Melon de Bourgogne | 6,74 |
| | C7 | Chardonnay | 4,17 | | C28 | Chardonnay | 6,75 |

2.2. Choix de la méthode d'extraction ; évaluation de la représentativité des extraits

2.2.1. *Les vins*

Trois vins issus du cépage Chardonnay, choisis parmi les 48 vins du dispositif initial, ont été utilisés. Leurs caractéristiques sont rappelées dans le tableau 10. Un quatrième vin (AOC Entre deux Mers, 2000, Sauvignon-Sémillon, codé SS) a été exclusivement utilisé au cours de la première séance d'entraînement du jury destinée à familiariser les sujets avec le contexte de l'évaluation.

Tableau 10 : Vins utilisés pour l'évaluation de la représentativité des extraits : appellation, millésime et code

| Vin | millésime | Code |
|------------------|-----------|------|
| Vin de Pays d'Oc | 2000 | C23 |
| AOC Mâcon | 2000 | C14 |
| AOC Chablis | 1999 | C6 |

2.2.2. Les méthodes d'extraction

a) L'extraction par solvant (dichlorométhane)

La méthode utilisée est inspirée de celle proposée par Moio *et al.* (1995). 200 ml de vin sont extraits par 10 ml de dichlorométhane (pureté 99,8%, Carlo Erba). L'extraction est effectuée sous azote dans un flacon hermétique placé dans un bain de glace, sous agitation magnétique de 200 tr.min⁻¹ pendant 3 minutes. L'émulsion formée est d'abord rompue par agitation manuelle. Après retournement du flacon et décantation pendant 3 heures au congélateur (-18°C), la phase organique est récupérée. Elle est alors séchée sur sulfate de sodium anhydre (pureté 99,5%, Prolabo), filtrée sur laine de verre et conservée sous azote dans un vial à -18°C. Le volume de l'extrait est compris entre 6 et 8 ml.

b) La démixtion

Avant extraction, 350 g de sulfate d'ammonium (pureté 99%, Prolabo) sont lavés avec de l'éthanol absolu (Carlo Erba) et séchés dans une étuve à 60°C pendant 12 heures. Dans une fiole d'un litre, le sel est ensuite ajouté à 700 ml de vin préalablement ajusté à 15% (v/v) par de l'éthanol absolu. Le tout est soumis à une agitation magnétique à 200 tr/min dans un bain-marie à 25°C jusqu'à la dissolution totale du sel. Des billes en verre sont ajoutées pour que l'interface avec le démixat (phase supérieure) soit située dans le col de la fiole, ceci afin de faciliter la récupération du démixat. Afin de limiter les oxydations, l'espace de tête de la fiole est préalablement saturé en azote. Après 20 minutes de décantation, le démixat est récupéré et conservé pendant 12 heures à -18°C. Après filtration sur laine de verre afin d'éliminer les cristaux de sulfate d'ammonium, le volume de démixat récupéré est de 25 ml.

D'après Singleton (1961), le démixat obtenu dans ces conditions est composé approximativement de 60% d'éthanol, de 40% d'eau et contient nombre de composés fixes en solution. Sous cette forme, Priser *et al.* (1997) et Bernet (2000) ont remarqué que l'extrait n'était pas compatible avec une analyse en chromatographie en phase gazeuse et qu'il fallait recourir à une seconde étape d'extraction. Pour ce faire, nous avons testé deux techniques d'extraction sur le démixat :

- L'extraction au dichlorométhane. 10 ml de démixat sont dilués dans 40 ml d'eau ultra-pure afin d'atteindre un degré alcoolique de l'ordre de 12% (v/v) comparable à celui du vin. L'extraction par solvant est alors conduite selon le protocole décrit précédemment.
- Distillation sous vide en deux étapes :

Une première distillation est réalisée selon le protocole proposé par Etiévant *et al.* (1983), à l'aide d'un dispositif inspiré de celui décrit par Forss et Holloway (1967) et Guichard et Issanchou (1983). Le démixat est distillé sous un vide de 10^{-1} mbar, à 25°C. Le distillat, récupéré dans les pièges froids, est conservé à -20°C.

Dans un deuxième temps, le résidu sec est distillé à nouveau sous un vide de $6 \cdot 10^{-4}$ mbar à 35°C en utilisant le dispositif appelé « doigt de gant » décrit par Guichard et Issanchou (1983). Les composés volatils condensés à la surface du doigt de gant sont récupérés par rinçage avec le distillat obtenu lors de la première distillation et le tout est placé -20°C jusqu'à l'analyse. Le volume de distillat est quasiment identique à celui du démixat de départ.

2.2.3. Composition des milieux modèles et mise au point du protocole d'incorporation des extraits

Les deux extraits par solvant n'ont pas été évalués directement en raison de la présence de dichlorométhane. Pour pouvoir être évalués, les extraits sont réincorporés dans un milieu hydroalcoolique à 12% (v/v) d'éthanol (pureté 96%, Carlo Erba). Pour faciliter la dispersion du dichlorométhane, le milieu contient un tensioactif, le Triton X100 (Polyéthylène glycol 4-tertoctylphenyl éther, Prolabo), à la concentration de 200 mg/l. Nous avons préalablement vérifié, avec le concours de cinq membres du laboratoire, quel volume de solvant pouvait être apporté au milieu de réincorporation pour que l'odeur du dichlorométhane ne soit pas perceptible. Trois essais ont été réalisés à 50 µl/l, 100 µl/l et 200 µl/l. L'absence d'odeur résiduelle de

solvant a été unanimement constatée dans le cas de la solution à 50 µl de dichlorométhane par litre de milieu.

Le volume d'extrait destiné à la réincorporation dépend à la fois du volume final de milieu nécessaire et du rapport de concentration. Dans tous les cas, le volume d'extrait est concentré sous flux d'azote ($150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) afin de tenir compte du seuil de perception du solvant. Dans ces conditions d'incorporation, le critère d'iso-intensité est respecté. L'iso-intensité entre extraits réincorporés et vin d'origine a été vérifié par les cinq membres de l'équipe évoqués précédemment.

Dans le cas de l'extraction par démixtion suivie d'une distillation sous vide, nous nous sommes aperçus qu'en respectant le rapport de concentration (3,6 % v/v), l'intensité obtenue après réincorporation était plus faible que celle du vin. Nous avons alors procédé à des essais de dilution : 5 ml de distillat ont été ramenés à 50, 80, 100 et 140 ml de milieu soit des dilutions respectivement à 10%, 6,2%, 5% et 3,6% (v/v). L'intensité de chaque solution a été comparée à celle du vin d'origine. La dilution à 5% (v/v) a été jugée iso-intense.

2.2.4. *La forme sous laquelle les échantillons ont été présentés*

Les vins et les milieux enrichis en extrait ont été présentés dans des verres noirs standardisés (AFNOR, 2002a) recouverts d'une boîte de pétri. Les échantillons étaient exclusivement évalués par voie orthonasale.

2.2.5. *Le panel choisi pour évaluer la représentativité des extraits*

Un panel externe composé de 14 sujets (10 femmes et 4 hommes, âge moyen de 52 ans) a été réuni. Toutes les personnes recrutées avaient déjà participé à des tests d'analyse sensorielle. Les sujets ont été rémunérés.

2.2.6. *Test triangulaire : choix des vins pour l'étude sur la représentativité*

Les différences entre les vins C6, C14 et C23 ont été évaluées par des tests triangulaires. Trois tests successifs ont été réalisés (C6 vs C14, C6 vs C23 et C14 vs C23). A chaque test, toutes les combinaisons ont été présentées dans un ordre aléatoire (Touraille, 1998). L'objectif de cette séance était de sélectionner, pour la suite de l'étude, les deux vins dont les qualités d'arôme étaient les plus dissemblables.

2.2.7. L'entraînement du panel

L'entraînement avait plusieurs objectifs : mettre en situation les sujets avec le protocole expérimental (contexte, durée, nature de la tâche), permettre aux sujets de se familiariser, d'une part, avec l'arôme des vins et des extraits, et d'autre part, avec le test de similitude et son mode de notation sur une échelle linéaire non structurée.

a) Première séance d'entraînement

Le vin SS a été utilisé comme témoin. Un premier test de similitude a été proposé. Cinq échantillons codés ont été présentés pour être comparés un à un au vin témoin. L'ordre de présentation était identique pour tous les sujets. Chaque sujet disposait d'une feuille de réponse par échantillon sur laquelle figurait une échelle de similitude non structurée dont l'extrémité droite correspondait à «très différent du témoin» et l'extrémité gauche à «identique au témoin». Les cinq échantillons étaient présentés dans l'ordre suivant : de l'eau, le vin témoin, le vin C6, l'extrait au dichlorométhane du vin témoin et l'extrait démixtion-distillation du vin témoin. A la fin de la séance, une discussion a été engagée afin de mettre en commun les résultats et les remarques sur l'utilisation de l'échelle. Le protocole a fait l'objet d'une concertation et nous avons convenu qu'un rythme serait imposé lors de l'évaluation pour que tous les sujets progressent en même temps. Le temps consacré à l'évaluation d'un échantillon a été fixé à 2 minutes.

b) Deuxième séance d'entraînement

Cette séance était une réelle mise en situation. Deux tests de similitude ont été proposés, chaque série correspondant à l'un des deux vins de Chardonnay sélectionnés lors des tests triangulaires. Pour chaque série, le vin était présenté comme témoin, comparé un à un à quatre échantillons codés : les trois extraits et un témoin caché. Les sujets devaient évaluer le degré de similitude entre la qualité d'odeur du témoin et celle de chaque échantillon, sur une échelle non structurée identique à celle présentée lors de la première séance. Les deux séries et les quatre échantillons étaient présentés dans un ordre identique à tous les sujets. Entre les deux séries, une pause de 10 minutes a été imposée.

2.2.8. La tâche sensorielle : le test de similitude

Cette épreuve s'est déroulée dans les mêmes conditions que la deuxième séance d'entraînement à ceci près que l'ordre de présentation des deux séries et des quatre échantillons a été équilibré pour tenir compte des effets d'ordre et de report (MacFie *et al.*, 1989).

2.2.9. Analyses statistiques

Les notes de similitude ont été soumises à une analyse de la variance à trois facteurs (sujet, vin et méthode d'extraction) sans interaction où le facteur sujet était considéré comme aléatoire. Cette analyse a été suivie d'une comparaison multiple de moyennes. Elle a été réalisée à l'aide du logiciel Statistica® 6.0 (StatSoft, Maisons-Alfort, France).

2.3. La sélection du panel d'analyse olfactométrique

2.3.1. Le recrutement

Près d'une centaine de personnes a été contactée et questionnée par téléphone. Les coordonnées de ces personnes figuraient, pour une part importante, sur la base de données de l'UMR Arômes et, dans une moindre mesure, sur celles d'autres équipes. Ces personnes avaient donc en commun d'avoir au moins déjà participé à des épreuves de sélection. Les questions posées lors de l'entretien téléphonique étaient les suivantes :

- Fumez-vous ? Si oui, combien de cigarettes par jour ?
- Avez-vous subi des opérations au niveau du nez ou des sinus ?
- Avez-vous subi des traumatismes au niveau du nez ou de la face ?
- Prenez-vous des médicaments susceptibles de modifier votre odorat ou votre attention ?
- Avez vous souvent des difficultés respiratoires ou des problèmes de santé liés à des allergies ou des sinusites ?
- Etes-vous disponible au cours des six prochains mois ?

Seule la première question n'était pas éliminatoire.

2.3.2. La sélection

Cinq séances de sélection et de familiarisation avec le dispositif instrumental ont été programmées. Quatre épreuves de sélection ont été réparties au cours de ces séances (tableau 11), Ces épreuves ont permis d'évaluer les sujets sur huit critères différents, donnant lieu à 9 notes par sujet. Les séances étaient individuelles afin de mieux nous adapter aux disponibilités de chaque candidat. Les sujets ont été rémunérés.

Tableau 11 : Répartition des épreuves de sélection au cours des cinq séances

| Séances | Epreuves |
|---------|--|
| 1 | Epreuve 1 : Description d'odeurs familières. libre description (2 notes) Epreuve 2 : Description d'odeurs familières. Choix forcé à quatre alternatives (2 notes) |
| 2 | Familiarisation avec l'appareillage. Analyse d'une solution de 10 composés |
| 3 | Epreuve 3 : Recherche d'hyposmies spécifiques (1 note) |
| 4 | Epreuve 4a : Analyse en GC-O d'un extrait de vin. |
| 5 | Epreuve 4b : Analyse en GC-O du même extrait. (4 notes) |

a) Description d'odeurs familières : l'épreuve de libre description.

Pour évaluer les capacités des candidats à détecter et à décrire des odeurs, un test clinique de mesure des capacités olfactives a été utilisé. Ce test a été mis au point par Catherine Rouby² (communication personnelle). Il consiste à présenter une collection d'arômes regroupés en 16 séries de 4 flacons codés A, B, C et D. Dans chaque série, seul un des 4 flacons contient une odeur. Les solutions odorantes sont dissoutes dans de l'huile minérale inodore imprégnée sur un support absorbant. Ce test est normalement réparti selon trois niveaux de difficulté. Dans notre sélection, le niveau de difficulté le plus élevé a été le seul utilisé. Les 16 odeurs proposées étaient alors les suivantes : vanille, lavande, eucalyptus, fioul, poisson, violette, ail, herbe, orange, pomme, cannelle, citron, anis, mûre, chewing-gum et menthe.

² au Laboratoire de Neurosciences et Systèmes Sensoriels (Université Claude Bernard, Lyon1, CNRS UMR 5020)

Les 16 séries de 4 flacons sont présentées au candidat qui doit, dans chaque série, signaler le flacon odorant et décrire l'odeur perçue avec son propre vocabulaire (annexe 4).

Cette première épreuve donne donc lieu à deux notes. La première note est une note de détection. Trouver le flacon odorant compte pour un point. Cette note est donc sur 16.

La seconde note est une note de libre description. Ce test est noté sur 32 points. Plusieurs cas de figure doivent alors être considérés :

- Si le descripteur donné est identique (ou synonyme) au descripteur attendu, 2 points sont accordés.
- Si le descripteur est proche, le candidat obtient 1 point. Il est clair que ce cas de figure suppose une prise de position du correcteur. Pour minimiser cette part de subjectivité, la même règle a été appliquée dans tous les cas : ont été considérés comme proches, les descripteurs appartenant à la famille d'odeur du descripteur attendu. A titre d'exemple, 1 point a été accordé pour menthe au lieu de chewing-gum, pour fraise chimique à la place de pomme ou pour citronnelle à la place de citron. Dans les cas plus litigieux, le point a été ou non accordé après discussion entre trois personnes. Ce fut le cas pour urine ou ammoniacale cités au lieu de poisson.
- Si le descripteur donné est nettement différent du descripteur attendu, le candidat n'obtient aucun point. Ce fut, par exemple, le cas pour fromage cité à la place de violette ou pour caramel cité au lieu d'anis.

b) Description d'odeurs familières : l'épreuve de choix forcé parmi 4 alternatives

Le test clinique de mesure des capacités olfactives a de nouveau servi pour cette épreuve. Elle a été réalisée lors de la même séance que l'épreuve précédente après une pause de cinq minutes. Les 16 séries de 4 flacons ont été une nouvelle fois présentées au candidat mais dans un ordre différent. Comme précédemment, le candidat devait détecter le flacon odorant mais au lieu de décrire librement l'odeur perçue, il lui était demandé de cocher un descripteur parmi quatre propositions choisies par l'auteur du test pour leur ressemblance olfactive. Pour le flacon

contenant l'odeur de mûre, le candidat devait, par exemple, choisir entre framboise, fraise, mûre et cassis (annexe 5).

Cette seconde épreuve donne donc lieu à deux notes. La première note est, de nouveau, une note de détection. Trouver le flacon odorant compte pour un point. Cette note est donc encore sur 16. La seconde note est une note de description à choix forcé. Cocher le descripteur attendu compte pour un point. Aucun point n'est accordé dans le cas contraire. Cette note est donc également sur 16.

c) *La séance de familiarisation avec le dispositif instrumental*

Les séances de familiarisation se sont déroulées dans les conditions habituelles d'une séance d'analyse olfactométrique. Les conditions de l'analyse olfactométrique seront détaillées dans le chapitre 3.

Pour une première confrontation avec le dispositif olfactométrique, une solution de 10 composés couramment rencontrés dans les vins a été analysée par chacun des candidats. Les composés d'arôme utilisés et leur concentration sont présentés dans le tableau 12. Ces composés ont été mis en solution dans du dichlorométhane. Les composés ont également été choisis en fonction de leur temps de rétention dans les conditions chromatographiques utilisées, de sorte qu'ils soient perçus régulièrement au cours des 30 minutes que dure l'analyse. Pour une première familiarisation avec l'environnement analytique, la durée totale de l'analyse a été volontairement ramenée à 30 minutes, la durée habituelle de l'analyse d'un extrait de vin étant de 45 minutes.

Tableau 12 : Composition de la solution de 10 composés d'arôme utilisée pour une première familiarisation des sujets avec le dispositif GC-O

| Composé | Fournisseur (pureté) | Concentration (mg/l) |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| acide acétique | Fluka (99%) | 720,0 |
| 2,3-pentanedione | Aldrich (97%) | 25,2 |
| 2-méthylpropanoate d'éthyle | Aldrich (99%) | 1,4 |
| 3-méthyl butanol | Fluka (98,5%) | 4320,0 |
| butanoate d'éthyle | Aldrich (99%) | 14,4 |
| 2-méthyl butanoate d'éthyle | Aldrich (99%) | 0,7 |
| acétate d'isoamyle | Aldrich (98%) | 216,0 |
| hexanoate d'éthyle | Aldrich (98%) | 21,6 |
| Methyl-3-thiopropanol | Aldrich (98%) | 7,2 |
| 2-phenyléthanol | Sigma | 496,8 |

Toutes les consignes ont été préalablement données à chaque sujet par l'opérateur. Le sujet doit d'abord s'installer confortablement dans un fauteuil dont l'inclinaison du dossier et les niveaux d'assise et d'accoudoirs sont réglables pour qu'il ait le nez à la hauteur du *port sniffing*. Il est conseillé au sujet de respirer à son rythme habituel en s'efforçant d'inspirer par le nez et d'expirer par la bouche. La durée totale de l'analyse est indiquée (30 minutes). Après l'injection de la solution réalisée par l'opérateur, il est demandé au sujet d'attendre 5 minutes avant de commencer l'analyse afin de ne pas percevoir le solvant. A chaque odeur perçue, il est demandé au sujet d'appuyer sur un bouton poussoir et d'exprimer clairement, après un top destiné à déclencher le dictaphone, le temps de rétention lu sur un chronomètre ainsi que la description de l'odeur. La description se fait librement avec le vocabulaire propre au sujet. Dans le cas où la description n'est pas possible, le sujet doit l'indiquer. Les descriptions et les temps de rétention sont enregistrés sur une cassette audio.

d) L'épreuve de détection d'hyposmies spécifiques.

Une solution de 11 composés d'arôme dans le dichlorométhane a été analysée en GC-O par chaque candidat. Ces composés ont été choisis car des cas d'hyposmies ou d'anosmies ont été relevés par Labows et Wysocki (1984) pour chacun d'eux. La liste des 11 composés et leur concentration sont présentés dans le tableau 13. A l'exception de la durée d'analyse prolongée de 10 minutes, les autres conditions étaient rigoureusement identiques à celle utilisées lors de la familiarisation. Les consignes ont, de nouveau, été indiquées à chaque sujet par l'opérateur. Cette épreuve a été notée sur 11 points, un point étant attribué par stimulus perçu.

Tableau 13 : Composition de la solution de 11 composés d'arôme utilisée en GC-O pour la détection d'hyposmies spécifiques

| Composé | Fournisseur | Concentration (mg/l) |
|---------------------------|---------------|----------------------|
| Sulfure de diméthyle | Fluka (99%) | 800 |
| butanoate d'éthyle | Aldrich (99%) | 82 |
| Acide 3-méthyl butanoïque | Aldrich | 88 |
| 3-méthylthiopropenal | Aldrich | 17 |
| 1,8-cinéol | UMR Arômes | 22 |
| Linalol | Fluka (97%) | 23 |
| Menthol | Sigma | 664 |
| L-carvone | UMR Arômes | 18 |
| cinnamaldéhyde | Prolabo (98%) | 98 |
| Thymol | Aldrich (99%) | 18 |
| Eugénol | Fluka | 22 |

e) *L'épreuve de mise en situation : analyse olfactométrique d'un extrait de vin.*

Issanchou *et al.* (1995) recommandent d'utiliser des la sélection les mêmes produits qui seront a analyser par la suite. En suivant cette recommandation, nous avons choisi pour la réalisation de cette épreuve le vin C14 qui faisait également partie des 18 vins qui seront analysés par GC-O ultérieurement. Le vin a été extrait au dichlorométhane dans les conditions indiquées précédemment (paragraphe 2.2.2a de ce chapitre). Juste avant la série d'analyses, l'extrait a été concentré sous flux d'azote (150 ml.min^{-1}) jusqu'à un volume final de $500 \mu\text{L}$. L'extrait concentré a été conservé sous azote à -18°C pendant les deux mois nécessaires à la réalisation de cette épreuve. Les conditions opératoires étaient les mêmes que celles qui ont été appliquées lors des tests précédents (familiarisation et détection d'hyposmies). Chaque sujet a reçu, de nouveau, les consignes relatives à l'acquisition des données olfactométriques. L'épreuve s'est déroulée à deux reprises afin d'évaluer la répétabilité des sujets dans la détection et dans la description des évènements d'odeur.

Cette épreuve a donné lieu à quatre notes :

➤ *La proportion d'évènements d'odeur décrits* : cette note exprime la capacité de chaque sujet à décrire ses sensations. Elle est calculée sur la totalité des évènements d'odeur perçus au cours de la deuxième répétition et est exprimée en pourcentage d'évènements décrits ramené à une note comprise entre 0 et 10.

➤ *La proportion de descripteurs pertinents* : cette note exprime la capacité de chaque sujet à décrire les odeurs par des termes appropriés. Elle est calculée sur la totalité des événements d'odeur perçus au cours de la deuxième répétition. Les termes considérés comme inappropriés relèvent de jugements hédoniques (agréable, déplaisant,...), gustatifs (sucré, acide,...) ou intensitifs (faible, intense,...). Cette note est le pourcentage de termes appropriés sur le total de termes explicites ramené à une valeur comprise entre 0 et 10.

➤ *La répétabilité dans la détection* : cette note reflète le nombre d'événements d'odeurs détectées, par chaque sujet, à deux reprises. Deux événements d'odeurs ont été considérés comme coïncidents lorsque la différence des valeurs d'ILR, entre la première et la seconde analyse, n'excédait pas 4 unités d'indice. Cette note est le rapport entre le nombre d'événements d'odeur communs aux deux répétitions et le nombre total d'événements d'odeur détectés lors de la première analyse, ramené à une valeur comprise entre 0 et 10.

➤ *La répétabilité dans la description* : Cette note exprime l'aptitude de chaque sujet à décrire le même stimulus de la même façon. Cette note est calculée à partir des événements d'odeur communs aux deux répétitions. Les critères de notation sont analogues à ceux utilisés lors de l'épreuve de libre description des odeurs familières (paragraphe 2.3.2a de ce chapitre). Pour chaque événements d'odeur communs :

- Si les descripteurs sont identiques ou synonymes, deux points sont accordés.
- Si les descripteurs appartiennent à la même famille d'odeur, un point est accordé.
- Si les descripteurs sont différents, aucun point n'est accordé.

La note finale est la moyenne des notes obtenues pour chaque couple d'événements d'odeur communs. Cette moyenne étant comprise entre 0 et 2, elle est convertie en une note comprise entre 0 et 10.

2.3.3. *Les critères de la sélection finale.*

Notre objectif était de sélectionner les sujets ayant satisfait à l'ensemble des épreuves. En accord avec Sauvageot (1975), un seuil d'élimination a été fixé avant même de traiter les différentes notes obtenues. Ce seuil correspond à la valeur du

premier quartile de la distribution. Pour une épreuve donnée, tout sujet dont la note était strictement inférieure à cette valeur était alors éliminé. Cette méthode présente l'avantage d'accorder à chaque épreuve le même pouvoir de sélection. Pour qu'un sujet soit sélectionné, il devait être qualifié à chacune des épreuves.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Représentativité des extraits

Rappel méthodologique : Trois techniques d'extraction ont été appliquées à deux vins de Chardonnay, jugés significativement différents à la suite d'un test triangulaire pratiqué par évaluation orthonasale. Ces trois techniques étaient les suivantes : l'extraction liquide-liquide au dichlorométhane, la démixtion suivie d'une distillation sous vide primaire et secondaire, et la démixtion suivie d'une extraction liquide-liquide au dichlorométhane. L'objectif était de connaître quelle méthode d'extraction donnait l'extrait le plus représentatif de l'odeur du vin de Chardonnay. Les deux premières méthodes avaient déjà fait leurs preuves (Moio *et al.*, 1995 ; Abbott *et al.*, 1993a ; Priser *et al.*, 1997 ; Bernet *et al.*, 1999 ; Escudero *et al.*, 2000). La troisième méthode a été appliquée et testée ici pour la première fois. L'odeur des extraits obtenus à partir de ces trois méthodes a été comparée par analyse sensorielle à celles des vins dont ils étaient issus.

3.1.1. *Le choix des vins*

Des tests triangulaires ont permis de sélectionner deux vins dont l'odeur était significativement différente. Les résultats sont donnés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Résultats des tests triangulaires

| vins comparés | proportion de réponses correctes |
|---------------|----------------------------------|
| C23-C14 | 11/14* |
| C14-C6 | 7/14 |
| C23-C6 | 10/14 |

* : différence significative à $p < 0,05$

Les résultats des tests triangulaires montrent que les vins C23 et C14 sont les seuls à présenter des odeurs significativement différentes l'une de l'autre. Ces deux vins seront donc utilisés, par la suite, pour l'évaluation de la représentativité des extraits.

3.1.2. *Le test de similitude*

D'après les conditions d'évaluation, plus la note est élevée, plus l'échantillon est différent du témoin. Ce mode de notation illustre donc une distance entre

l'échantillon et le témoin. Cette approche, parfois contraire à la méthodologie la plus répandue, a pourtant été utilisée avec succès dans d'autres études (Le Quéré *et al.*, 1996 ; Escudero *et al.*, 2000 ; Mehinagic *et al.*, 2003). Rappelons qu'un témoin caché a été introduit parmi les échantillons afin de tester la fiabilité de la réponse du panel.

Les notes ont été soumises à une analyse de variance (ANOVA) selon le modèle suivant : distance = sujet + méthode d'extraction + vin + sujet* méthode d'extraction + sujet*vin + méthode d'extraction*vin. Le facteur sujet a été considéré comme aléatoire. Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau 15.

Le résultat de l'ANOVA montre que les différences entre les notes sont essentiellement expliquées par un effet méthode. Le facteur vin n'est pas significatif, ce qui suggère que les différences entre les notes de distance ne dépendent pas du vin utilisé. Cela légitime l'extrapolation des résultats de l'expérience dans la mesure où les vins étaient significativement différents.

Tableau 15 : Analyse de variance à trois facteurs avec interactions.

| Facteurs | SC | ddl | CM | F | p |
|----------------|---------------|----------|--------------|--------------|--------------------|
| SUJET (a) | 183,68 | 12 | 15,31 | 1,49 | 0,279 |
| VIN | 16,28 | 1 | 16,28 | 1,51 | 0,243 |
| METHODE | 199,09 | 3 | 66,36 | 11,69 | < 0,0001 |
| SUJET*VIN | 129,65 | 12 | 10,80 | 1,75 | 0,097 |
| SUJET*METH | 204,33 | 36 | 5,68 | 0,92 | 0,601 |
| VIN*METH | 13,74 | 3 | 4,58 | 0,74 | 0,535 |
| Residuelle | 222,65 | 36 | 6,18 | | |

(a) facteur aléatoire ; SC : Somme des carrés ; ddl : degrés de liberté ; CM : carré moyen

Concernant les interactions, on peut observer qu'aucune d'elles n'est significative. Cela suggère que les sujets évaluent les différents vins et les différentes méthodes d'extraction de façon uniforme et que les différences entre méthodes se retrouvent d'un vin à l'autre. Nous avons donc réalisé une nouvelle ANOVA où les interactions ont, cette fois, été incorporées à l'erreur résiduelle et où les trois facteurs ont été testés par rapport à la nouvelle résiduelle (tableau 16). Cette analyse confirme l'effet déjà observé pour le facteur méthode d'extraction. Néanmoins, le facteur sujet est, cette fois, significatif, ce qui met en évidence, comme souvent en analyse sensorielle, une variabilité dans la réponse des sujets. Cette variabilité inter-individuelle peut être expliquée par des différences relatives à l'utilisation de l'échelle

de distance, comme par des divergences d'opinion quant aux distances qui séparent les quatre échantillons du témoin.

Tableau 16 : Analyse de la variance à trois facteurs sans interaction

| Facteurs | SC | ddl | CM | F | p |
|------------------|---------------|-----------|--------------|--------------|--------------------|
| SUJET (a) | 183,68 | 12 | 15,31 | 2,33 | < 0,05 |
| VIN | 16,28 | 1 | 16,28 | 2,48 | 0,12 |
| METH | 199,09 | 3 | 66,36 | 10,12 | < 0,0001 |
| Residuelle | 570,38 | 87 | 6,56 | | |

(a) facteur aléatoire ; SC : Somme des carrés ; ddl : degrés de liberté ; CM : carré moyen

Afin d'identifier l'échantillon dont la qualité d'odeur est la plus proche de celle du témoin, une comparaison multiple de moyennes (test de Newman Keuls, $\alpha < 0,05$) a été réalisée sur le facteur méthode d'extraction. Les notes moyennes de distances entre les quatre échantillons et chacun des vins d'origine sont rapportées dans le tableau 17.

Tableau 17 : Notes moyennes des distances entre chacun des quatre échantillons et le vin d'origine

| Méthode | Note moyenne de distance | |
|------------------------|--------------------------|------------------------|
| | Vin C14 | Vin C23 |
| Témoin caché | 2,47(2,4) ^a | 1,44(1,4) ^a |
| Démixtion-Distillation | 4,6(3,1) ^b | 4,46(2,7) ^b |
| Solvant | 4,82(3,25) ^b | 4,71(3,1) ^b |
| Démixtion-Solvant | 6,62(2,6) ^b | 4,75(2,6) ^b |

^{a, b} : une lettre différente indique que les échantillons sont jugés significativement différents. Ecart type entre parenthèses.

Comme nous pouvions nous y attendre, quel que soit le vin considéré, le témoin caché est l'échantillon jugé le plus proche du témoin. Cela souligne la fiabilité de la réponse du panel. Les notes obtenues pour les trois méthodes d'extraction ne sont pas significativement différentes entre elles mais sont collectivement différentes de la note attribuée au témoin caché, au seuil de 5%. Les notes moyennes des trois extraits, réparties entre 4,5 à 6,6 sur une échelle de 0 à 10, sont du même ordre de grandeur que celles obtenues respectivement par Pennarun (2002) et par Mehinagic *et al.* (2003) sur des extraits d'huîtres et de pomme. Dans ces deux cas, de tels résultats ont pourtant conduit les auteurs à considérer les extraits comme représentatifs de l'arôme du produit étudié. Escudero *et al.* (2000) ont testé, sur du

Champagne, l'une de nos trois méthodes : la démixtion suivie d'une distillation sous vide. Dans ce cas, un test de similitude a également été réalisé. Les distances alors obtenues étaient moins importantes que dans notre cas mais les écarts type étaient similaires aux nôtres. Une première explication relative au mode de présentation des extraits peut être avancée. Escudero *et al.* (2000), comme Priser *et al.* (1997), avaient évalué les extraits en les présentant sur des mouillettes tandis que nous nous sommes efforcés, comme l'ont proposé Abbott *et al.* (1993c) et Bernet *et al.* (1999), de réintroduire l'extrait dans une solution hydroalcoolique simulant la matrice d'origine. Pour avoir, dans d'autres circonstances, tester la qualité d'odeur d'un extrait solvant sur des mouillettes avec toutes les précautions qui s'imposent, cette explication ne semble pas tenir car la méthode par réincorporation permet de restituer beaucoup plus fidèlement l'odeur d'un vin. Il faut donc chercher l'explication dans le fait que nous ayons placé un témoin caché parmi les quatre échantillons testés. Cela suggère que le degré de représentativité de nos trois méthodes d'extraction restait perfectible car leurs notes se sont avérées significativement différentes de celle du témoin caché. Mais, comme l'ont montré Le Quéré *et al.* (1996), la présence d'un témoin caché introduit un biais qui pousse les sujets à sous-évaluer les extraits. Ce phénomène explique probablement la raison pour laquelle les distances entre extraits et témoin restaient comprises entre 4,5 et 6,6.

3.1.3. Conclusions

N'ayant pas montré de différences significatives entre les distances qui séparent les trois extraits du témoin, quel que soit le vin considéré, nous ne pouvons pas privilégier une méthode d'extraction plutôt qu'une autre en se basant sur son degré de représentativité. Nous avons donc considéré d'autres critères qui nous ont amené à choisir la méthode d'extraction au dichlorométhane. Ces autres critères sont les suivants :

- Cette méthode est moins lourde à mettre en place que les deux autres et donc plus rapide à réaliser.
- La nature de l'extrait au dichlorométhane offre l'avantage de pouvoir être analysé indifféremment sur plusieurs phases stationnaires lors de l'analyse en GC-O, ce qui n'est pas le cas de l'extrait hydroalcoolique obtenu par démixtion-distillation.

3 .2. La sélection du panel d'analyse olfactométrique

La méthode des fréquences de détection repose, pour une part, sur la participation d'un jury qui doit répondre à des sollicitations de natures différentes. Pour toute épreuve descriptive, il est convenu d'avoir recours à une sélection préalable des membres du panel. Selon nous, rien ne justifiait que le panel d'AO échappe à cette règle. Une série d'épreuves de sélection a donc été mise en place dans le but de constituer un jury composé de 15 à 18 sujets, comme le conseillent Ferreira *et al.* (2003).

3 .2.1. *Le recrutement du groupe de candidats*

A la suite de l'entretien téléphonique, 30 personnes ont été recrutées mais un désistement de dernière minute a porté à 29 le nombre de candidats à la sélection. Les sujets ayant, pour la plupart, déjà participé à des épreuves d'analyse sensorielle, le seul critère décisif lors du recrutement a été la disponibilité des sujets. Il était, en effet, demandé aux candidats d'être disponibles sur une période de six mois, sélection et analyse olfactométrique comprises. La composition du groupe de candidats était hétérogène : étudiants, personnes sans emploi, salariés et retraités. Le groupe était formé par 18 femmes et de 11 hommes, dont l'âge variait entre 24 à 66 ans. La médiane d'âge était de 37 ans. Le groupe comportait cinq fumeurs.

3 .2.2. *Les résultats des tests de sélection*

Les tests de sélection ont duré deux mois. Le tableau 18 regroupe l'ensemble des notes à l'exception des deux notes de détection du test clinique de mesure des capacités olfactives. A deux reprises, tous les candidats ont correctement indiqué quel était le flacon odorant de chacune des 16 séries de 4 flacons. Ce résultat n'est pas surprenant car l'objectif de ce test clinique est de diagnostiquer des pathologies liées à une perte des facultés olfactives dues au vieillissement. A cette fin, C. Rouby, conceptrice du test, a utilisé des concentrations à un niveau supraliminaire, faciles à détecter pour des personnes jeunes et/ou en bonne santé. Ces deux épreuves, non discriminantes, n'ont donc pas été considérées ultérieurement. Les résultats obtenus, par chacun des candidats, pour tous les autres tests ont été convertis en une note comprise entre 0 et 10.

Tableau 18 : Résultats obtenus à chaque test par chacun des candidats (notes comprises entre 0 et 10). En gras, les notes inférieurs au seuil éliminatoire ; les codes des sujets sélectionnés sont soulignés

| Code sujet | Tests non réussis | Description libre | CF4A ^a | Hyposmies | Odeurs décrites | Descripteurs pertinents | Répétabilité Détection | Répétabilité Description |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------|-----------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| <u>KA</u> | 0 | 7,19 | 7,50 | 9,09 | 9,84 | 10,00 | 8,00 | 3,80 |
| <u>FE</u> | 0 | 7,50 | 7,50 | 7,27 | 9,38 | 10,00 | 7,81 | 3,03 |
| <u>MO</u> | 0 | 7,50 | 8,13 | 7,27 | 9,35 | 10,00 | 8,57 | 3,81 |
| <u>AI</u> | 0 | 5,00 | 8,13 | 6,36 | 10,00 | 10,00 | 9,07 | 2,74 |
| <u>PA</u> | 1 | 8,44 | 6,88 | 9,09 | 8,89 | 9,70 | 9,43 | 3,81 |
| <u>PE</u> | 1 | 5,94 | 6,88 | 9,09 | 9,74 | 10,00 | 7,25 | 2,35 |
| <u>AL</u> | 1 | 5,63 | 7,50 | 10,00 | 9,86 | 9,72 | 8,07 | 2,07 |
| <u>CN</u> | 1 | 5,31 | 8,75 | 9,09 | 9,80 | 9,80 | 8,53 | 2,02 |
| <u>IZ</u> | 1 | 6,25 | 6,88 | 9,09 | 10,00 | 10,00 | 5,71 | 4,71 |
| <u>PT</u> | 1 | 5,00 | 7,50 | 7,27 | 9,71 | 9,70 | 7,74 | 3,81 |
| <u>CH</u> | 1 | 7,50 | 9,38 | 8,18 | 9,76 | 10,00 | 6,05 | 2,56 |
| <u>TE</u> | 1 | 6,56 | 6,88 | 7,27 | 9,38 | 10,00 | 6,33 | 4,31 |
| <u>GO</u> | 1 | 5,31 | 6,25 | 9,09 | 9,63 | 10,00 | 7,60 | 2,55 |
| <u>LY</u> | 1 | 7,81 | 8,13 | 8,18 | 8,15 | 10,00 | 7,89 | 5,38 |
| <u>GI</u> | 1 | 7,81 | 9,38 | 7,27 | 9,21 | 9,43 | 8,75 | 4,04 |
| <u>DE</u> | 1 | 7,19 | 7,50 | 6,36 | 8,44 | 9,63 | 8,33 | 4,17 |
| <u>GA</u> | 1 | 6,56 | 6,25 | 6,36 | 9,23 | 10,00 | 9,00 | 2,44 |
| LA | 1 | 4,69 | 7,50 | 9,09 | 8,42 | 10,00 | 6,43 | 4,64 |
| CA | 1 | 4,06 | 8,75 | 6,36 | 9,12 | 10,00 | 7,92 | 5,21 |
| VE | 1 | 6,25 | 8,13 | 4,55 | 8,93 | 10,00 | 6,57 | 4,56 |
| DO | 2 | 5,31 | 8,75 | 5,45 | 8,10 | 10,00 | 6,43 | 3,81 |
| BD | 3 | 4,69 | 7,50 | 8,18 | 9,26 | 10,00 | 4,57 | 2,41 |
| BT | 3 | 3,75 | 6,25 | 7,27 | 9,62 | 10,00 | 8,18 | 1,25 |
| BO | 3 | 2,50 | 9,38 | 6,36 | 9,72 | 9,57 | 7,08 | 2,22 |
| PI | 3 | 6,25 | 8,13 | 3,64 | 7,54 | 10,00 | 7,06 | 2,22 |
| BA | 3 | 5,94 | 6,25 | 5,45 | 6,59 | 10,00 | 8,62 | 4,05 |
| ME | 3 | 5,63 | 5,00 | 2,73 | 8,46 | 10,00 | 4,74 | 3,33 |
| SO | 4 | 4,69 | 7,50 | 6,36 | 5,25 | 9,50 | 5,94 | 3,67 |
| PD | 5 | 4,38 | 7,50 | 6,36 | 7,25 | 9,31 | 5,43 | 2,16 |
| 1 ^{er} Quartile ^b | 3 | 5,00 | 6,87 | 6,36 | 8,43 | 9,72 | 6,42 | 2,40 |

^a : Choix forcé parmi quatre alternatives

^b : seuil d'élimination (strictement inférieur à)

a) *Description d'odeurs familières : l'épreuve de libre description*

Dans le cadre de l'analyse olfactométrique, ce test est important car il révèle l'aptitude du sujet à décrire librement les odeurs et à générer, par conséquent, des termes qui illustrent sa sphère culturelle olfactive. A ce titre, Chrea *et al.* (2003) ont montré que la catégorisation des odeurs était dépendante de l'environnement culturel dans lequel évolue le sujet. Dans un dispositif d'analyse olfactométrique, il semble recommandé de réunir des sujets détenteurs des mêmes repères olfactifs pour que la description des événements d'odeur se fasse avec le plus de cohérence possible. En effet, cette condition détermine, pour une part, le regroupement des événements d'odeur dans une même zone odorante. Au-delà, la description homogène d'une zone odorante peut servir d'indicateur utile à l'identification du composé responsable de la zone. La figure 9 montre la distribution des notes obtenues pour ce test. La médiane des notes (5,8) témoigne de la relative difficulté qu'ont rencontrée les sujets à décrire les sensations perçues par les descripteurs attendus. On peut observer sur le tableau 18 que deux sujets (BO et BT) ont rencontré de réelles difficultés à accomplir cette tâche.

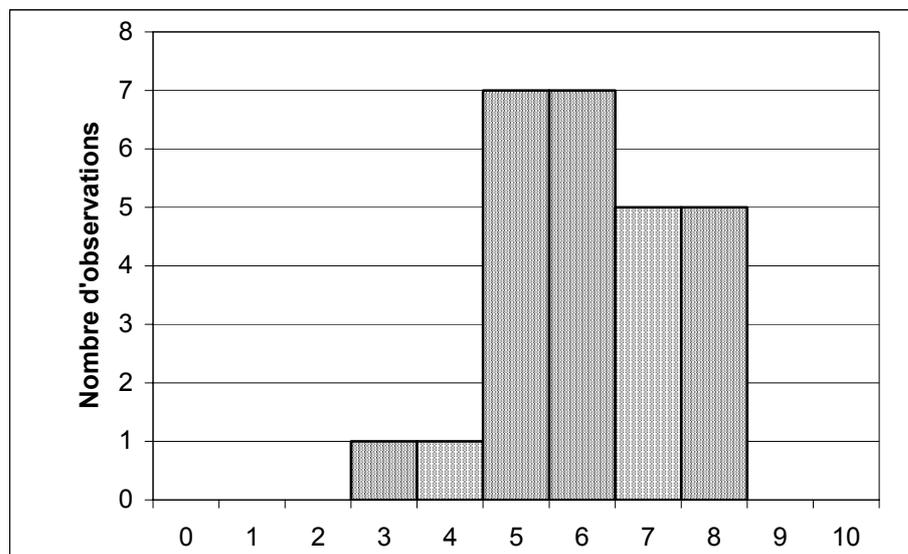


Figure 9 : Distribution des notes obtenues au test clinique pour l'épreuve de libre description

b) *Description d'odeurs familières : l'épreuve de choix forcé parmi quatre alternatives*

Les conditions de ce test s'éloignent des conditions dans lesquelles l'analyse olfactométrique est opérée. Il importe peu que les termes générés par les sujets

soient exacts. Plus que l'exactitude, c'est la cohérence des résultats collectifs qui prime. A ce titre, les résultats de la figure 10, relatifs à la distribution des notes obtenues pour le test, montre, qu'à une exception près, les performances des candidats sont très comparables.

La médiane des notes est de 7,5. Elle est nettement supérieure à la celle obtenue précédemment ce qui montre que ce test s'est avéré plus facile que le test précédent.

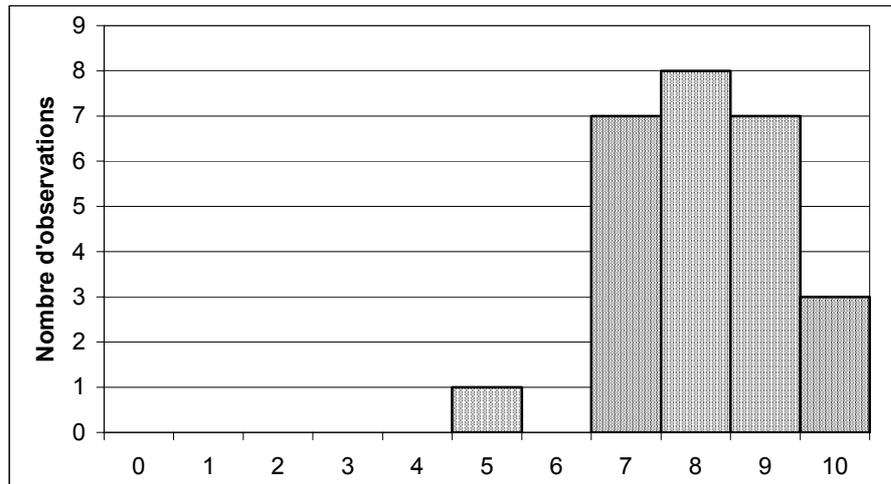


Figure 10 : Distribution des notes du test clinique pour l'épreuve de choix forcé parmi quatre alternatives

c) La détection d'hyposmies.

Chez les sujets, la recherche d'éventuels cas d'hyposmies spécifiques est un point important à prendre en considération. En effet, ces caractéristiques d'ordre physiologique ne peuvent être atténuées par l'entraînement. La figure 11 montre la distribution des notes obtenues pour le test de contrôle d'hyposmies. La médiane du groupe (7,3) indique que les 29 candidats ne présentaient pas d'incapacités notables de perception. Néanmoins, les notes obtenues ne sont peut-être pas strictement révélatrices des facultés olfactives des sujets. En effet, le contexte dans lequel le test s'est déroulé a pu avoir une influence sur la qualité des réponses. Il a, en effet, été effectué par la plupart des sujets dès la seconde séance d'analyse olfactométrique. Par manque d'expérience, les sujets ont peut-être commis des fautes d'inattention. Les résultats obtenus n'en sont donc que plus acceptables.

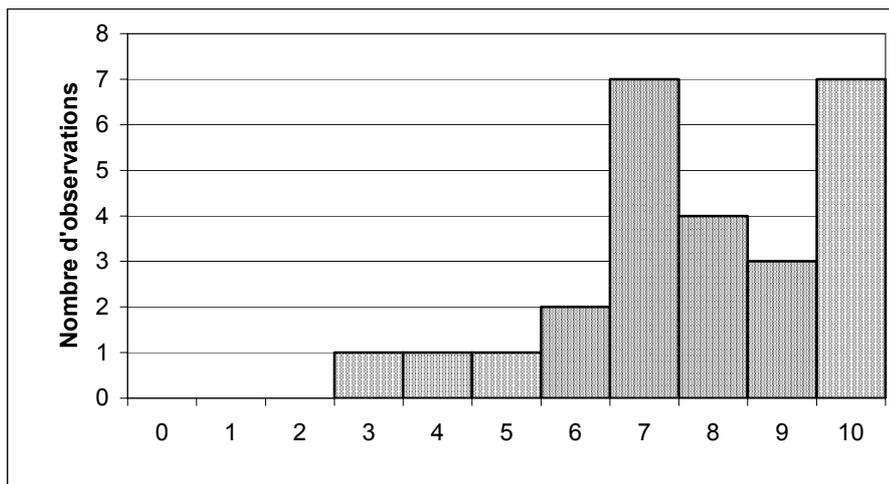


Figure 11 : Distribution des notes obtenues pour le test de détection d'hyposmies

Le problème réside aussi dans le choix des composés utilisés. Nous avons opté pour les composés signalés par Labows et Wysocki (1984) comme étant des composés à risque. D'autres choix étaient possibles comme le soulignent Friedrich *et al.* (2001) dans une publication où ils présentent un groupe de 14 composés choisis pour stimuler les protéines présentes au niveau des récepteurs olfactifs humains et pour lesquels des cas d'anosmie ont été répertoriés. Afin d'optimiser le choix des composés à risque, il aurait sans doute été plus judicieux de cibler l'examen sur les volatils déjà identifiés dans les vins.

d) La proportion d'évènements d'odeur décrits

Il est intéressant de souligner que la plupart des candidats ont su exprimer leurs sensations olfactives comme en témoigne la valeur de note médiane qui est de 8,4. Concernant la distribution des notes (Figure 12), on peut observer qu'à deux exceptions près, les candidats se sont efforcés de décrire les sensations perçues. Bien que peu sélectif, ce test est important car il permet d'identifier les sujets qui ont rencontré des difficultés à générer des descripteurs dans les conditions de l'analyse. Il est clair que les descripteurs générés par les sujets constituent une information qui peut aider l'opérateur à délimiter les zones odorantes et à identifier les composés qui s'y rattachent. Les non descriptions doivent donc être les moins nombreuses possible.

Dans une étude olfactométrique sur les vins de Chardonnay pratiqués sans sélection préalable des sujets, Le Fur *et al.* (2003) ont montré que, sur l'ensemble des termes générés, le pourcentage d'inconnus avoisinait les 5%.

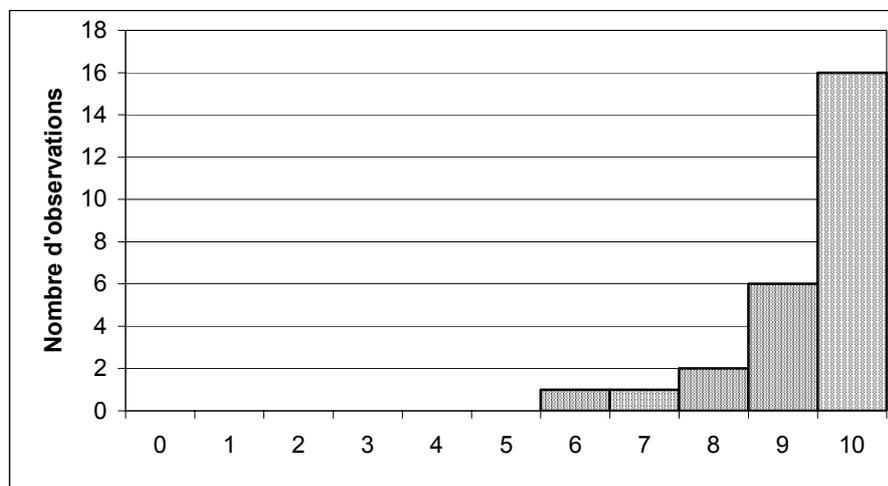


Figure 12 : Distribution des notes relatives au pourcentage d'évènements d'odeurs décrits lors de l'analyse en GC-O d'un extrait de vin.

e) La proportion de descripteurs pertinents

Ce test est, de loin, le moins sélectif. Toutes les notes obtenues sont comprises entre 9 et 10 (tableau 18). L'expérience préalable de la plupart des sujets en analyse sensorielle a certainement joué sur leur aptitude à utiliser les termes appropriés donc utiles pour le traitement des données olfactométriques.

f) La répétabilité dans la détection

La figure 13 montre la distribution des notes de répétabilité des sujets dans la détection. Cette distribution a pour médiane 7,7 ce qui indique qu'en général les candidats ont été en mesure de générer des aromagrammes individuels similaires pour le même extrait analysé à deux reprises. Les notes les plus faibles (inférieures à 5) peuvent avoir différentes causes. Outre le fait que certains sujets puissent ne pas être répétables en raison, le plus souvent, de chutes d'attention trop fréquentes, il arrive que, par devoir de résultats, les sujets aient tendance à générer beaucoup plus d'évènements d'odeur lors de la première analyse que lors de la seconde. Il est clair que de tels sujets sont pénalisés par la méthode de notation adoptée. Ce phénomène est dû à des manques de discernements entre ce qui relève du signal et du bruit de fond. Dans les deux cas, ces comportements témoignent d'un manque

d'expérience qui est souvent rapidement comblé par des mises en situations répétées. D'une manière générale, les résultats semblent montrer que certains sujets, bien qu'inexpérimentés, ont des prédispositions pour l'analyse olfactométrique. Dans d'autres cas, c'est justement leur expérience de l'analyse olfactométrique qui joue en leur faveur.

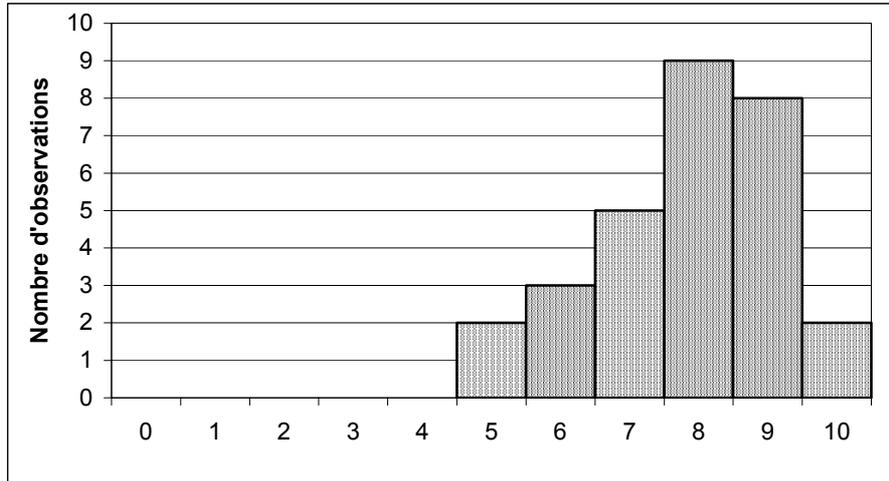


Figure 13 : Distribution des notes relatives à la répétabilité des sujets dans la détection

g) La répétabilité dans la description

De tous les tests réalisés, ce test est celui dont les résultats sont les plus mauvais. La distribution des notes obtenues pour ce test est montrée en figure 14. La médiane de la distribution n'est que de 3,5, ce qui indique une réelle disparité dans la manière dont les sujets décrivent les mêmes évènements d'odeur au fil des analyses successives. Il est vrai que de tels résultats sont moins lourds de conséquence que ceux du test précédent. Néanmoins, la répétabilité des sujets dans la description constituera une aide supplémentaire apportée à l'opérateur pour mieux délimiter les zones odorantes et identifier les composés qui s'y rattachent.

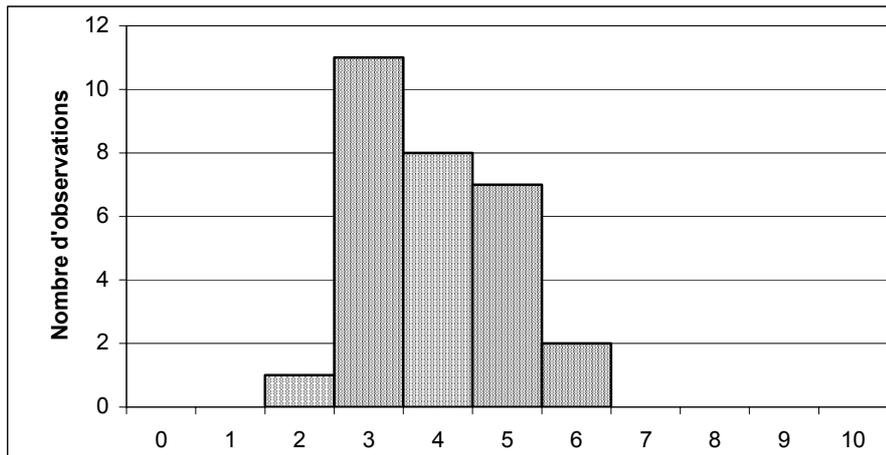


Figure 14 : Distribution des notes relatives à la répétabilité des sujets dans la description

3.2.3. Vérification de l'indépendance des tests

Afin de vérifier si les résultats obtenus aux différents tests étaient indépendants les uns des autres et s'ils apportaient des informations complémentaires, les coefficients de corrélation de Pearson entre les différents tests ont été calculés (tableau 19).

Tableau 19 : Coefficients de corrélation entre les différents tests de sélection

| | DL | CF4A | HYP | DEC | PERT | RDET | RDES |
|------|-------|-------|-------------|-------|-------|------|------|
| DL | 1,00 | | | | | | |
| CF4A | -0,01 | 1,00 | | | | | |
| HYP | 0,16 | 0,08 | 1,00 | | | | |
| DEC | 0,07 | 0,12 | 0,47 | 1,00 | | | |
| PERT | 0,15 | -0,27 | -0,02 | 0,30 | 1,00 | | |
| RDET | 0,32 | 0,11 | 0,23 | 0,24 | -0,03 | 1,00 | |
| RDES | 0,35 | 0,09 | -0,05 | -0,21 | 0,13 | 0,00 | 1,00 |

DL : description libre ; CF4A : choix forcé parmi 4 alternatives

HYP : détection d'hyposmies ; DEC : évènements décrits

PERT : descripteurs pertinents ; RDET : répétabilité dans la détection

RDES : répétabilité dans la description

La seule corrélation significative concerne la détection d'hyposmies et le pourcentage d'évènements décrits. Néanmoins, la corrélation est trop faible pour conclure à un lien possible entre ces deux aptitudes. Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas de recoupement entre les informations apportées par les résultats des sept tests utilisés parmi les neuf proposés.

3.2.4. La sélection finale du panel d'analyse olfactométrique

Pour l'analyse olfactométrique en fréquences de citations, Pollien *et al.* (1997) ont recommandé de réunir un panel composé de 8 à 12 sujets. Ferreira *et al.* (2003) ont considéré à juste titre qu'un nombre plus élevé de sujets permettrait d'améliorer la finesse des résultats et de minimiser l'influence exercée par le résultat individuel sur le résultat collectif. Nous nous sommes donc fixé comme objectif de constituer un panel de 15 à 18 sujets.

Nous avons convenu qu'un sujet était sélectionné s'il était qualifié à chacun des tests. Or, l'examen du tableau 18 montre qu'il n'y a que quatre sujets (KA, FE, MO et AI), soit 13,8% du groupe initial, qui remplissent ces conditions. Cela signifie que pour aboutir à un panel de 15 sujets, nous aurions dû réunir 109 candidats !

Une telle situation a déjà été rencontrée par Issanchou *et al.* (1995) lors de la sélection d'un panel destiné à une analyse descriptive quantitative sur du Camembert. La solution qu'avaient alors adoptée ces auteurs avait été de privilégier les résultats relatifs aux performances qui ne peuvent être améliorées par l'entraînement. Dans notre cas, nous avons donc décidé d'écarter en priorité tous les sujets ayant échoué à l'épreuve de détection d'hyposmies spécifiques (7 sujets). Dans un deuxième temps, nous avons considéré les résultats du test clinique relatif à la libre description et avons écarté les sujets ayant échoué à cette épreuve (5 autres sujets). Une fois ces deux tests pris en compte, il restait un groupe de 17 sujets (tableau 18) qui a donc été sélectionné pour réaliser l'analyse olfactométrique des 18 vins de l'échantillonnage.

4. CONCLUSIONS

Cette étude préliminaire a permis de réunir les conditions propices à la réalisation de l'analyse olfactométrique.

Dans un premier temps, la méthode d'extraction au dichlorométhane a été retenue, non pas parce qu'elle donnait l'extrait le plus représentatif, les deux autres méthodes étant de ce point de vue tout aussi performantes, mais en raison d'autres critères : rapidité, simplicité et adaptabilité de l'extrait.

Dans un deuxième temps, 17 sujets ont été sélectionnés parmi 29 candidats. Sur les neuf épreuves, deux d'entre elles (détection d'hyposmies spécifiques et test clinique de libre description d'odeurs) ont guidé notre sélection.

A ce stade de l'étude, nous disposons :

- d'un échantillonnage de 18 vins répartis en deux populations opposées selon la position qu'ils occupent dans l'espace sensoriel propre aux vins de Chardonnay
- d'une méthode d'extraction simple qui donne un extrait dont la qualité d'odeur est représentative de celle du vin d'origine
- d'un groupe de 17 sujets aptes à entreprendre l'analyse olfactométrique.

Chapitre 3

**L'analyse olfactométrique et l'identification des composés
volatils responsables des zones odorantes**

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Les conditions expérimentales relatives à l'analyse olfactométrique.

La réalisation de l'analyse olfactométrique comporte une séparation chromatographique préalable. Il est donc nécessaire d'optimiser les différents paramètres qui interviennent. Le mode d'injection est, si l'on suit la chronologie de l'analyse, le premier point à choisir. L'injecteur *split/splitless* est le plus utilisé pour l'analyse olfactométrique des vins. Il est généralement utilisé en mode *splitless*. Néanmoins, ce type d'injecteur est fortement chauffé (environ 250°C) ce qui peut provoquer des altérations de certains composés thermosensibles de l'extrait. Une alternative est l'injecteur « *on-column* » qui consiste à injecter l'échantillon en tête de colonne à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant puis à chauffer progressivement pour provoquer l'élution. L'échantillon n'est ainsi pas soumis à une brusque variation de température. Ce type d'injecteur a été utilisé récemment pour l'analyse de vins et boissons alcoolisées par Bernet *et al.* (2002), Lablanquie *et al.* (2002) et Buettner (2004).

Concernant les phases stationnaires, les plus utilisées pour l'analyse du vin et des boissons alcoolisées sont les phases polaires (type DB-Wax ou équivalentes). Une stratégie intéressante est de réaliser les analyses sur deux phases ce qui permet de surmonter certains problèmes coélutions et d'apporter des informations supplémentaires quant aux ILR des composés. Cette approche a été utilisée par Guth (1997a) et Buettner (2004) qui ont utilisé successivement une colonne polaire (FFAP) et apolaire (DB-5). Les phases de polarité intermédiaire sont moins utilisées. A notre connaissance seuls Guth (1997a) a utilisé une phase de ce type sur le vin. Une polarité intermédiaire est toutefois un bon compromis pour avoir une séparation acceptable pour des composés de structures chimiques différentes. Elle est donc, bien adaptée à un produit complexe comme le vin.

Le dispositif olfactométrique le plus fréquemment rencontré dans la littérature est sans doute celui équipé avec deux détecteurs en parallèle : un port olfactométrique et un détecteur à ionisation de flamme (FID). La double détection olfactométrie-spectrométrie de masse est de plus en plus utilisée car il est alors possible de mettre en relation directement le repérage olfactif et les données

relatives à la structure des composés, sans avoir recours à une deuxième analyse (Rabaud *et al.*, 2002 ; Lee et Noble, 2003).

Un des principaux paramètres à considérer est la durée de l'analyse. Elle doit être à la fois compatible avec la résolution des composés odorants mais ne doit pas être excessive pour que la fatigue n'affecte pas les performances des sujets. Un compromis doit être trouvé. En moyenne, le temps d'une analyse olfactométrique se situe entre 30 et 45 minutes (Miranda-Lopez *et al.*, 1992a ; Linssen *et al.*, 1993 ; Rouseff *et al.*, 2001 ; Conner *et al.*, 2001 ; Le Fur *et al.*, 2003 ; Pennarun *et al.*, 2003). Benn et Peppard, 1996 ont réalisé des analyses en GC-O d'une durée de 65 minutes sans interruption. Plusieurs auteurs, pour éviter l'effet de la fatigue sur la performance des sujets, divisent le temps d'analyse en deux parties (Pollien *et al.*, 1997 ; Piveteau *et al.*, 2000 ; Le Guen *et al.*, 2000a ; Bernet *et al.*, 2002 ; Engel *et al.*, 2002 ; Pennarun *et al.*, 2003) , voire même en trois parties (Pihlsgård *et al.*, 2001). Chaque partie de l'analyse est alors confié à des sujets différents.

La perception de l'effluent chaud et sec dans les narines constitue, à l'évidence, une gêne pour les sujets. L'addition d'un courant d'air humidifié dans le flux gazeux en sortie de colonne (Van Ruth, 2001) a permis de corriger ce désagrément. Le débit d'air ajouté est très variable selon les études. Il peut être d'environ 10 ml/min (Miranda-Lopez *et al.*, 1992b ; Goodner *et al.*, 2000 ; Rabaud *et al.*, 2002) mais peut aller le plus souvent jusqu'à 20, voire 50 mL/min (Lermusieau *et al.*, 2001 ; Vermeulen et Collin, 2002 ; Bernet *et al.*, 2002a ; Le Fur *et al.*, 2003 ; Frank *et al.*, 2004)

Hanaoka *et al.* (2000) ont étudié l'effet de l'apport d'un flux d'air humidifié. Ils ont conclu qu'un tel flux apporté à un débit d'au moins 50 mL /min, jouait le rôle de vecteur des composés volatils vers les récepteurs olfactifs, l'humidification de l'air n'ayant, quant à elle, pas d'effet perceptible sur le confort des sujets.

Il convient enfin d'assurer aux sujets, qui restent souvent plus d'une demi-heure face au dispositif, des conditions d'environnement propice à la réalisation de l'analyse. Ils doivent être confortablement installés, dans le calme et dans un local dépourvu d'odeur parasite. Rares sont les publications qui font allusion aux précautions qu'il faut prendre pour éviter toute source de distraction qui risquerait de nuire à la qualité des résultats (Mistry *et al.*, 1997 ; Linssen *et al.*, 1993).

1.2. Le traitement des données olfactométriques et la délimitation des zones odorantes

D'après la littérature, l'aromagramme global d'un produit est obtenu par cumul des aromagrammes individuels établis, le plus souvent, sur une échelle d'indices linéaires de rétention. Or, dans la plupart des cas, selon la sensibilité et la réactivité des sujets, plusieurs évènements d'odeur, ayant chacun un ILR, correspondent à une même zone odorante. Par conséquent, avant d'attribuer un indice olfactométrique à une zone odorante, il faut nécessairement déterminer où elle commence et où elle finit. De plus, afin de s'assurer que les zones odorantes sont véritablement communes ou non aux différents échantillons étudiés, et donc comparer statistiquement leurs indices olfactométriques, il convient de traiter simultanément les aromagrammes individuels de tous les échantillons. Tout cela suppose que les règles appliquées pour délimiter les zones odorantes soient préalablement définies. D'après Le Fur *et al.* (2003), la question fondamentale de la délimitation est généralement abordée de façon trop superficielle dans la littérature.

Compte tenu de la variation des ILR, il est fréquent de se demander si deux évènements d'odeur consécutifs doivent être ou non regroupés dans une même zone odorante. A ce sujet, Acree et Barnard (1994), ont proposé de regrouper deux évènements d'odeur si leurs ILR sont espacés d'au plus 4 unités d'indice.

Dans le cas de la méthode des fréquences de détection, la difficulté du traitement est amplifiée par le nombre de sujets et par le nombre d'échantillons analysés. Comme le soulignent Priser (1997) et Le Fur *et al.* (2003), la difficulté consiste à faire correspondre les résultats de tous les juges et de tous les produits. Décrire alors le traitement des données olfactométriques comme un simple cumul des résultats individuels est un leurre.

Aubry (1999) a apporté des indications sur les règles de regroupement des évènements d'odeur. Trois critères ont été considérés pour délimiter les zones odorantes : l'indice de rétention, la description et la température de programmation relative à la perception de l'odeur.

Le Fur *et al.* (2003) ont, pour la première fois, réellement explicité qu'elles étaient les règles de regroupement des évènements d'odeur. Ils ont souligné que les ILR et les descripteurs n'étaient pas toujours suffisants pour individualiser les zones odorantes de façon homogène et précise. Les auteurs ont principalement fondé leur

prise de décision sur la morphologie des chromatogrammes, grâce à une numérotation des pics chromatographiques. Ils se sont également aidés des écarts d'ILR et des éventuels rapprochements terminologiques pour délimiter les zones odorantes. Dans cette étude, cinq types de zones ont été définis :

- 1- Zone odorante associée à un pic isolé, bien séparé des autres pics.
- 2- Zone odorante associée à une partie du chromatogramme dépourvue de pic.
- 3- Zone odorante étendue associée à un large pic dont la répartition des évènements d'odeur et l'hétérogénéité des descripteurs interdisent toute subdivision de la zone.
- 4- Zone odorante localisée à l'intérieur d'un pic très large et décrite de façon cohérente.
- 5- Zone odorante associée à deux pics consécutifs plus ou moins bien séparés, dont les évènements d'odeur sont répartis sur tout le segment du chromatogramme et dont les descripteurs ne permettent pas de distinguer deux zones successives.

Lors des travaux de Le Fur *et al.* (2003), 3848 évènements d'odeur ont été enregistrés à partir d'un dispositif constitué de six vins, huit sujets et deux répétitions soit 96 aromagrammes individuels. Le travail minutieux de délimitation des zones odorantes sur un volume de données aussi important a nécessité un temps de traitement excessivement long. Chaque évènement d'odeur a du être examiné au cas par cas avant d'être affecté à une zone odorante. De plus, ce travail a du être effectué simultanément sur les 96 aromagrammes individuels.

Afin de réduire le temps de traitement, un système informatique d'exploitation de données olfactométriques a été récemment développé. Ce système d'exploitation est un programme écrit sous environnement Matlab®. Il permet de délimiter automatiquement les différentes zones odorantes et de leur attribuer une valeur d'indice olfactométrique. Une première version de ce programme a été appliquée à des extraits de bière obtenus par *nosespace* et traités par la méthode d'analyse olfactométrique temps-intensité de type FSCM (Cabus *et al.*, 2003). Trois catégories d'information étaient requises : les temps de rétention, les intensités et les descripteurs de chaque évènement d'odeur. Cette étude a démontré que le système ce traitement automatique permettait d'obtenir très rapidement une matrice de

résultats bières/zones odorantes où figuraient les valeurs moyennes d'intensité. Cependant, l'extrême complexité du vocabulaire généré a conduit les concepteurs du programme à optimiser le traitement automatique pour que toute l'information, y compris d'ordre sémantique, soit exploitable.

Ainsi, un autre programme informatique a été développé. Il s'agit du programme Matsim (Bertrand *et al.*, 2002). Il permet à chaque sujet de confronter deux à deux les termes de la liste de descripteurs et d'évaluer leur degré de similitude olfactive. Cette méthode fait donc appel à la mémoire du sujet et à sa capacité de remémorer l'odeur associée à chacun des termes présentés. L'inconvénient est que pas tout le monde est capable de remémorer les odeurs et le même terme peut faire appel à des odeurs différentes selon la personne. Par ailleurs, le sujet est parfois confronté à des termes générés par d'autres personnes et dont il ne connaît pas l'odeur associée.

Le but était d'obtenir une matrice de similitude terme à terme qui n'était autre que la moyenne des matrices individuelles générées par chacun des sujets ayant participé à l'analyse olfactométrique. Pour chaque couple de descripteurs, la note finale correspond à la valeur entière la plus proche de la moyenne des notes individuelles.

Une nouvelle version du programme de traitement automatique a été très récemment adaptée à la méthode olfactométrique en fréquences de détection. Ce nouveau programme tient compte des résultats de la matrice de similitude olfactive entre termes pour regrouper les événements d'odeur en zones odorantes.

Au terme de l'analyse olfactométrique, lorsque toutes les zones odorantes ont été délimitées, il devient nécessaire d'identifier les composés volatils qui s'y rattachent. Examinons d'abord les données bibliographiques relatives aux composés volatils déjà identifiés dans les vins de Chardonnay, que ces résultats soient consécutifs ou non à l'analyse olfactométrique.

1.3. Récapitulatif des composés volatils identifiés dans les vins issus du cépage Chardonnay.

La première étude consacrée à l'identification des composés volatils des vins de Chardonnay a été réalisée par Simpson et Miller (1984). Ces auteurs ont répertorié 140 composés volatils et ont décrit, par une simple évaluation olfactive de l'effluent gazeux, leur qualité d'odeur. Par la suite, diverses études ont eu pour

objectif d'évaluer l'incidence de telle ou telle pratique culturale ou œnologique sur la composante volatile des vins de Chardonnay. Citons les travaux de Callao *et al.* (1991a, b et c) sur l'état de maturité du raisin, ceux de Baumes *et al.* (1989) sur la macération pelliculaire ou ceux de Laurent *et al.* (1994) sur la fermentation malolactique. Pour la plupart, ces études ne renseignent pas sur l'impact des composés volatils dans la mesure où elles ne reposent ni sur l'analyse olfactométrique ni sur la détermination des OAVs. Toutefois, Simpson et Miller (1984) ont déterminé le rapport entre la concentration et le seuil de perception de chaque composé et ont émis des hypothèses quant au rôle joué par les composés sur l'arôme du vin de Chardonnay. Ils ont suggéré que la β -damascenone pouvait avoir une influence car sa concentration était supérieure à son seuil de perception déterminé dans le vin (0,05 mg/L). En revanche, les concentrations trouvées pour la β -ionone et le TDN laissent entendre que ces deux composés n'avaient pas de rôle actif. Noble *et al.* (1980) ont trouvé des corrélations positives entre le caractère fruité (pomme) des vins de Chardonnay et les teneurs en acétates d'alcools supérieurs et en esters éthyliques. Pour Simpson et Miller (1984), l'arôme fruité du Chardonnay serait le résultat d'un équilibre entre alcools, esters, aldéhydes et cétones.

Plusieurs études se sont intéressées à l'influence des composés de nature terpénique sur l'arôme des vins de Chardonnay. Ces composés sont connus pour leur participation à l'arôme variétal des vins issus de cépages dits aromatiques comme le Riesling, le Muscat, ou le Gewürztraminer. Classé parmi les cépages dits non aromatiques, le Chardonnay présente, il est vrai, de faibles concentrations en terpènes que ce soit à l'état libre ou sous forme glycosylée (Versini *et al.*, 1992 ; Sefton *et al.*, 1993). Dans un moût de Chardonnay, après hydrolyse acide ou enzymatique, Sefton *et al.* (1993) ont étudié la composition en aglycones et ont montré que les composés volatils principalement libérés étaient des norisoprénoïdes, comme la β -damascenone, et de nombreux dérivés phénoliques (vanilline, benzyle alcool, 2-phénylethanol, 4-vinylguaiacol et 4-vinylphénol). Le linalol, alcool terpénique le plus abondant dans les vins de Chardonnay, a été associé par Arrhenius *et al.* (1996) à la note agrume.

La première étude véritablement basée sur l'analyse olfactométrique de vins de Chardonnay a été menée par Moio *et al.* (1994). Les auteurs ont analysé, par la méthode CHARMTM, sept vins de Chardonnay de Bourgogne préalablement

sélectionnés pour leur degré élevé de typicité. La grande majorité de ces vins avait été vinifiée et élevée en fûts de chêne. Les auteurs se sont intéressés aux 32 principales zones odorantes dont l'indice olfactométrique moyen était compris entre 1,8 et 5,6. A partir de ces 32 zones, 18 composés ont pu, dans un premier temps, être identifiés. Certains de ces composés comme la vanilline, le guaiacol ou la cis-3-méthyl- γ -octalactone témoignaient de l'élevage en fûts. Dans une étude conduite en parallèle à celle de Moio *et al.* (1994) mais non publiée, les mêmes auteurs ont poursuivi l'identification. Deux autres composés ont été identifiés : le cyclotène pour l'ILR de 1850 et la 5,6-dihydro-4-méthyl-2H-pyran-2-one pour l'ILR de 2040. Ces résultats sont rapportés dans le tableau 20.

Ces résultats, repris par Schlich et Moio (1994), ont été analysés au regard de ceux obtenus par Moio *et al.* (1993) où sept descripteurs avaient été considérés comme les mieux associés à un degré élevé de typicité. D'après ces auteurs, les onze composés dont les indices olfactométriques moyens étaient les plus élevés (vanilline, diacétyl, 4-vinylguaiacol, cinnamate d'éthyle, hexanoate d'éthyle, 2-méthylbutanoate d'éthyle, butanoate d'éthyle, guaiacol et 3 composés non identifiés décrits respectivement comme miel, sucre brûlé et cendre humide), constitueraient la base de l'arôme des vins de Chardonnay étudiés. Les auteurs ont conclu, d'après les corrélations mise en évidence entre les indices olfactométriques et les caractéristiques sensorielles des vins, que quatre de ces 11 composés (le cinnamate d'éthyle, la vanilline, le 4-vinylguaiacol et le composé non identifié responsable de la zone décrite comme cendre humide) seraient de toute première importance pour l'arôme des vins de Chardonnay de Bourgogne.

Dans une étude plus récente, Le Fur (1998), grâce à une analyse descriptive quantitative ciblée sur quatre composés (le cinnamate d'éthyle, le guaiacol, le cyclotène et la maltol), a validé le rôle olfactivement actif du guaiacol et du cyclotène. En revanche, le caractère olfactivement actif du cinnamate d'éthyle, pourtant signalé dans les deux études précédentes (Moio *et al.*, 1994 ; Schlich et Moio, 1994), n'a pas été confirmé.

Tableau 20 : Identification des composés responsables des zones odorantes mises en évidence dans les sept vins de Chardonnay de Bourgogne reconnus comme les plus typiques (d'après Moio *et al.*, 1994)

| ILR ^a | Identification | Descriptif olfactif | Indice olfactométrique |
|------------------|--------------------------------------|---------------------|------------------------|
| 2595 | vanilline | vanille | 5,58 |
| 990 | diacétyle | beurre frais | 5,33 |
| 2199 | 4-vinylguaiacol | curry-fumé | 5,23 |
| 2140 | cinnamate d'éthyle | cerise-noyau | 4,64 |
| 2070 | non identifié | sucré brûlé | 4,60 |
| 2223 | non identifié | miel | 4,57 |
| 1240 | hexanoate d'éthyle | pomme | 4,46 |
| 1075 | 2-méthylbutanoate d'éthyle | herbacé | 4,32 |
| 1042 | butanoate d'éthyle | fromage rance | 4,15 |
| 2270 | non identifié | cendre humide | 4,10 |
| 1860 | guaiacol | fumé-épicé | 4,08 |
| 1133 | acétate d'isoamyle | banane | 3,69 |
| 1223 | alcool isoamylique | vernis à ongle | 3,62 |
| 1950 | cis-3-méthyl- γ - octalactone | chêne-noix de coco | 3,57 |
| 2040 | 5,6-dihydro-4-méthyl-2H-pyran-2-one* | caramel | 3,30 |
| 1063 | 3-méthylbutanoate d'éthyle | pomme verte | 3,28 |
| 1913 | 2-phényléthanol | rose | 3,26 |
| 1889 | non identifié | cinnamique | 3,20 |
| 1730 | 3-méthylthiopropanol | foin coupé | 3,08 |
| 2230 | non identifié | noix de coco | 3,06 |
| 1850 | cyclotène* | curry | 3,00 |
| 1935 | 4-méthyl-guaiacol | épicé | 2,96 |
| 1460 | non identifié | cuir humide | 2,74 |
| 1315 | non identifié | cacahuète grillée | 2,74 |
| 2188 | éthyl-4-phénol | écurie | 2,59 |
| 1820 | non identifié | camphre | 2,55 |
| 1640 | non identifié | agrumes confit | 2,50 |
| 1147 | non identifié | menthe | 2,38 |
| 2117 | non identifié | sparadrap | 2,2 |
| 1560 | linalol | floral | 2,02 |
| 1292 | non identifié | amande | 1,99 |
| 2170 | eugénol | clou de girofle | 1,77 |

^a : indice linéaire de rétention déterminé sur une colonne DBWax (30 m x 0,32 mm ; 0,5 μ m d'épaisseur de film) * : composés identifiés ultérieurement (données non publiées)

D'autres études olfactométriques sur le vin de Chardonnay sont venues compléter les résultats obtenus précédemment. Laurent *et al.* (1994) et Martineau *et al.* (1995) ont étudié l'effet de la fermentation malolactique, pratique courante dans l'élaboration des vins Chardonnay, sur la qualité d'arôme. Ces études ont confirmé l'influence du diacétyl sur la note beurrée, déjà suggérée par Moio *et al.* (1994).

Ferreira *et al.* (1999) ont identifié 70 composés dans un vin espagnol issu du cépage Chardonnay à la suite d'un fractionnement de l'extrait opéré par HPLC semi-préparative en phase inverse. Parmi les composés identifiés dans les différentes fractions, 13 des 20 composés identifiés par Moio *et al.* (1994) ont été retrouvés : la vanilline, le 4-vinylguaïacol, le cinnamate d'éthyle, l'hexanoate d'éthyle, le butanoate d'éthyle, le guaïacol, l'acétate d'isoamyle, l'alcool isoamylique, la cis-3-méthyl- γ -octalactone, le 2-phényléthanol, le 3-méthylthiopropanol, le linalol et l'eugénol. Les auteurs ont également montré que le furanoléol®, présent dans l'une des 15 fractions obtenues, pouvait être considéré comme un composé marqueur de l'arôme du vin étudié.

Des études plus récentes sur des Chardonnay du nouveau monde ont également apporté leur contribution. Lee et Noble (2003) ont analysé, à la suite d'un profil sensoriel olfactif, douze vins de Chardonnay de Californie par analyse olfactométrique puis par GC-MS. Une régression PLS entre les intensités des différents attributs et les concentrations de 74 composés a révélé un faible pourcentage d'explication des données. Après élimination des composés peu explicatifs, les auteurs ont réalisé une nouvelle régression PLS qui expliquait, cette fois, 64% des données sensorielles à partir de 47% des données instrumentales. Les auteurs ont mis en évidence deux groupes de vins opposés, l'un caractérisé par des notes florales, de pêche et d'agrumes, et l'autre par des notes boisées caractéristiques des vins élevés en fûts de chêne (chêne, vanille, caramel, épice et beurre). Le modèle obtenu par la régression PLS a permis aux auteurs d'associer les descripteurs fruités et floraux à l'acétate d'isoamyle, à l'acétate de 2-phényléthyle, au linalol ainsi qu'à deux composés non identifiés respectivement associés à l'odeur de menthe et à un mélange pansement/caramel. Les descripteurs de type boisé ont été corrélés à la vanilline, à la whisky lactone, au 4-éthylguaïacol, à la γ -nonalactone, au 2-acétylfurane, à l'eugénol, au guaïacol et à deux composés non identifiés décrits respectivement comme plastique et fumé.

Buettner (2004), dans une étude sur la persistance en bouche des arômes du vin de Chardonnay, a analysé deux vins, l'un australien et l'autre californien. Après analyse en GC-O et en GC-MS, 36 composés ont été identifiés dont 32 étaient communs aux deux vins. La différence portait essentiellement sur des composés à caractère boisé (whisky lactone, eugénol, guaiacol) présents dans le vin californien et sur l'acétate d'isoamyle présent uniquement dans le vin australien. Tous les composés identifiés par Moio *et al.* (1994), à l'exception du 4-méthyl guaiacol, du 4-éthyl phénol et du linalol, ont été confirmés par l'étude de Buettner (2004). Cette étude a mis en évidence la présence de norisoprénoides comme la β -damascenone et la β -ionone, ce qu'avaient déjà observé Simpson et Miller (1984) et Sefton *et al.* (1993)

Brugirard (1992) soulignait qu'il était exclu de vouloir résumer les qualités d'arôme des vins de Chardonnay à quelques descripteurs. Les données de la littérature montrent qu'il n'est pas davantage envisageable de les résumer à quelques composés volatils. Il ressort de ces diverses études que les composés identifiés n'ont pourtant rien de spécifique aux vins de Chardonnay. La spécificité aromatique de ces vins, que nous avons démontré, résiderait donc dans la combinaison de nombreux composés volatils à des niveaux de concentration bien particuliers. Comme le précisaient Lee et Noble (2003), l'impact olfactif de ces composés sur l'arôme des vins de Chardonnay ne sera démontré qu'à l'issue d'une étude de validation sensorielle.

1.4. Dispositions prises pour la suite de l'étude

Le dispositif expérimental d'analyse olfactométrique est constitué de 18 extraits et de 17 sujets, soit un ensemble de 306 aromagrammes individuels. A notre connaissance, une étude d'une telle ampleur n'a jamais été mise en place auparavant. Le traitement d'un tel ensemble de données sera, dans un premier temps, réalisé par un unique opérateur. Cette méthode de traitement, dite manuelle, sera décrite dans le détail afin de combler le déficit d'information relatif aux règles qu'il convient d'appliquer pour délimiter les zones odorantes. Les indices olfactométriques déterminés pour chaque zone odorante, qu'elle soit commune ou non aux 18 échantillons, seront traités statistiquement. La relation, entre les résultats de l'analyse olfactométrique et le niveau de typicité des vins, sera discutée.

Dans un deuxième temps, les données olfactométriques seront traitées à l'aide du système d'exploitation mis au point. Deux modalités du traitement automatique seront explorées. La première fera abstraction du facteur sémantique, la seconde en tiendra compte. Le résultat du traitement manuel sera pris comme référence pour comparer et valider les différentes procédures automatiques de traitement.

Les composés volatils responsables des différentes zones odorantes seront finalement identifiés par GC-MS. Un comparatif avec les données déjà accumulées sur les vins de Chardonnay sera établi.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. L'analyse olfactométrique

Rappelons que le plan expérimental d'analyse olfactométrique reposait sur un échantillonnage de 18 vins analysés par 17 sujets préalablement sélectionnés parmi 29 candidats. Ces 17 sujets étaient tous extérieurs au laboratoire. Les sujets étaient informés que l'étude portait sur les vins de Chardonnay mais aucune autre information sur la nature exacte des vins ne leur a été donnée. Les sujets ont été rémunérés.

Rappelons également que la méthode d'extraction retenue était l'extraction au dichlorométhane.

2.1.1. *L'organisation des séances*

Les 18 extraits ont été analysés par chacun des sujets dans un ordre différent et équilibré (MacFie *et al.*, 1989). Les séances étaient programmées sur rendez-vous. Chaque jour, sept plages horaires d'une heure et demi étaient destinées aux acquisitions. Les sujets pouvaient ainsi adapter leurs rendez-vous en fonction de leur disponibilité. La seule contrainte était que les sujets ne réalisent pas deux analyses dans la même demi-journée. Il était aussi fortement recommandé au sujet d'espacer deux analyses d'au moins 24 heures. La période d'acquisition s'est ainsi étalée sur environ quatre mois.

2.1.2. *Le dispositif olfactométrique, déroulement des séances d'analyse et acquisition des données .*

Les consignes relatives au bon déroulement des séances étaient régulièrement rappelées à chaque sujet par l'opérateur. Elles reprenaient exactement celles qui avaient été déjà données lors des séances de sélection. Le sujet devait d'abord s'installer confortablement dans le fauteuil pour que, sans contorsion, il ait le nez à la hauteur du port sniffing. Le sujet disposait d'un casque anti-bruit ou de bouchons d'oreilles qu'il pouvait utiliser pour s'isoler de son environnement. Il était conseillé au sujet de respirer à son rythme habituel en s'efforçant d'inspirer par le nez et d'expirer par la bouche. La durée totale de l'analyse était indiquée par l'opérateur (45 minutes). Après l'injection de la solution,

assurée par l'opérateur, Il était demandé au sujet d'attendre 5 minutes avant de commencer l'analyse afin de ne pas percevoir le solvant. A chaque odeur perçue, il était demandé au sujet d'appuyer sur un bouton poussoir et d'exprimer clairement, après un top destiné à déclencher le dictaphone, le temps de rétention lu sur un chronomètre dont le déclenchement coïncidait à celui de l'acquisition. Le sujet devait ensuite donner la description de l'odeur. La description devait se faire librement. Dans le cas où la description n'était pas possible, le sujet devait néanmoins l'indiquer par « je ne sais pas », « odeur inconnue »,... Les temps de rétention et les descriptions étaient enregistrés sur une cassette audio.

L'injection de l'extrait portait sur un volume d'1 μ l. Pour garantir de bonnes conditions d'acquisition et de conservation des extraits, l'extraction portait sur 3 fois 200 ml de vin (une bouteille). Les trois extraits, obtenus dans les conditions décrites au chapitre 2 (paragraphe 2.2.2.a), étaient rassemblés. L'extrait total était aussitôt fractionné en trois volumes équivalents et conservé sous cette forme à -18°C sous atmosphère inerte. Au cours de l'acquisition, une première fraction était concentrée sous flux d'azote (150 ml/min) et assurait les analyses sur une période d'environ un mois et demi. La seconde fraction était alors concentrée et ainsi de suite jusqu'à ce que tous les sujets aient effectué la totalité des acquisitions.

Le chromatographe en phase gazeuse Chrompack CP9000 est équipé d'une colonne capillaire de type DB-1701 (phase stationnaire : diméthyl-polysiloxane 86 %, cyanopropylphényl 14 %) de 30 m de long, 0,32 mm de diamètre intérieur et de 1 μ m d'épaisseur de film (J&W Scientific, Folsom, CA, USA). La température initiale du cycle de programmation était de 40°C, la température finale de 220°C, la rampe d'élévation de température était de 4°C/min et l'isotherme final est de 30 min. L'injecteur de type split/splitless, utilisé en mode splitless (fermeture de la vanne de 30 s) était maintenu à 250°C. Le détecteur FID était chauffé à 250°C. Le gaz vecteur (azote) possédait une vitesse linéaire de 32,7 cm/s. En sortie de colonne, l'effluent gazeux était divisée en deux partie égales, l'une allant vers le détecteur FID, l'autre vers le port sniffing pour permettre aux sujets de percevoir et de décrire les stimuli olfactifs. Le port sniffing était maintenu à 190°C pour éviter toute condensation en sortie de colonne. Un débit d'air humidifié de 20 ml/min était apporté au niveau du port sniffing.

L'acquisition simultanée des deux signaux a été assurée grâce au logiciel Maestro® 2.3 (Chrompack, Middelbourg, The Netherlands). Le signal FID était

enregistré sur le canal A de l'ordinateur tandis que le signal olfactométrique était enregistré sur le canal B. A chaque fois qu'un sujet appuyait sur le bouton poussoir pour indiquer la présence d'un évènement d'odeur, cela générait un signal tout ou rien d'1 mV.

Les indices linéaires de rétention (ILR) des pics chromatographiques et des évènements d'odeur ont été calculés grâce à l'injection quotidienne d'une solution, dans le dichlorométhane à environ 200 mg/l (à vérifier), de 13 *n*-alcanes allant de l'heptane (C7) au nonadécane (C19), analysés dans les mêmes conditions chromatographiques que les extraits (van den Dool et Kratz, 1963).

Les résultats de chaque acquisition individuelle se présentaient sous la forme d'un tableau Excel où figuraient les ILR des pics et des évènements d'odeur ainsi que le code du sujet (deux lettres). La lecture de la cassette audio permettait de compléter ce tableau en indiquant, en face de chaque évènement, le ou les descripteurs librement générés par le sujet. 306 tableaux (18 vins x 17 sujets) de ce type constituaient les données brutes de l'analyse olfactométrique. Elles étaient alors susceptibles d'être traitées manuellement ou automatiquement.

2 .2. Le traitement dit manuel des données olfactométriques.

2.2.1 *Descriptif du traitement manuel*

Pour chaque vin, codé par deux chiffres de 01 à 18, tous les évènements d'odeur, avec descripteurs et code du sujet à deux lettres, ont d'abord été compilés puis triés par ordre croissant d'ILR. L'étape suivante, la plus délicate, consistait à segmenter ces tableaux afin de délimiter les zones odorantes. Pour décider si deux évènements d'odeur devaient ou non être regroupés dans la même zone, nous avons adopté les critères définis par Le Fur *et al.* (2003) cités ici par ordre d'importance :

- *La position des évènements d'odeur par rapport au chromatogramme.* Les 18 tableaux d'ILR ordonnés et les chromatogrammes ont été traités simultanément par tranches d'environ 5 minutes afin d'adopter, dans tous les cas, les mêmes règles de segmentation. Au fur et à mesure du traitement manuel, les segments des chromatogrammes (pic ou non pic), au niveau desquels un ou plusieurs évènements d'odeur avaient été perçus, étaient numérotés. Une même numérotation a donc été

utilisée pour tous les chromatogrammes mais selon la présence ou l'absence d'évènements d'odeur, tous les numéros n'ont pas été attribués à tous les vins. Ainsi, chaque segment numéroté représentait à la fois une partie du chromatogramme et une zone odorante. Implicitement, les évènements d'odeur regroupés selon ce critère avaient, dans la plupart des cas, des ILR proches.

- *La proximité des ILR.* Ce critère était particulièrement utile dans les cas où la morphologie du chromatogramme ne donnait pas d'indications suffisantes : absence de pic, pic très large ou pics mal séparés.

- *La nature de la description.* Ce critère n'était pas le plus déterminant pour regrouper des évènements d'odeur dans une même zone odorante mais pouvait conforter les décisions prises à partir des critères précédents. Cependant, il est arrivé que ce critère soit décisif en l'absence de pic ou lorsque les pics étaient larges, très proches voire mal séparés.

Une fois les zones odorantes délimitées, leur fréquence de détection était alors calculée. Le panel étant constitué de 17 sujets, le nombre maximal de détections était donc de 17. Pour les raisons précédemment évoquées, il est arrivé que deux évènements d'odeur d'un même sujet soient regroupés dans une même zone odorante. Au delà de 17 évènements d'odeur, les doublons n'étaient plus comptabilisés mais tous les descripteurs étaient conservés. Finalement, un tableau de contingence vins/zones odorantes était obtenu. Par référence aux travaux de van Ruth et Roozen (1994) et van Ruth *et al.* (1995a) les zones odorantes dont le nombre de détection était, dans les 18 vins, inférieur ou égal à 4 étaient considérées comme du bruit de fond et écartées (leur fréquence de détection est alors strictement inférieure à 25 %).

2.2.2 Analyses statistiques

Afin de mettre en évidence les zones odorantes dont le nombre de détection était différent d'un vin à l'autre, un test de χ^2 a été réalisé. Une analyse factorielle des correspondances (AFC) a été effectuée sur les zones dont la valeur de χ^2 était significative à 10% (Statbox ® 3.0 ; Grimmer Logiciels, Paris). Elle a permis d'obtenir une vision globale des résultats de l'analyse olfactométrique. Par la suite une

classification hiérarchique a été réalisés à l'aide du logiciel Statistica® 6.0 (StatSoft, Maisons-Alfort, France).

Au-delà, les liens éventuels entre les résultats de l'analyse olfactométrique et ceux qui démontraient l'appartenance ou non à l'espace sensoriel propre aux vins de Chardonnay (présentés dans le chapitre 1) ont été établis. Cela revenait à prédire un jeu de variables dépendantes, ici les notes de typicité données par les experts, à partir d'un autre jeu de variables, indépendantes, qu'étaient les fréquences de détection relatives à chaque zone odorante. Compte tenu du grand nombre de variables indépendantes et de la possible colinéarité entre elles, la méthode qui nous a semblé la plus appropriée pour mettre en évidence les liens éventuels entre ces deux jeux de variables était la régression PLS (Partial Least Square), recommandée par Piggot (1990), Noble et Ebeler (2002) et Abdi (2002). Cette analyse a été réalisée avec le logiciel S-plus version 3.4 (Data Analysis Products Division, Mathsoft, Seattle, USA).

2.3. La méthode de traitement automatique des données olfactométriques

Un programme de traitement automatique des données olfactométriques a été écrit sous environnement Matlab® V.6.1.6.450 (The Mathwork Inc.) par Dominique Bertrand³. Il met en œuvre une fonction mathématique itérative pour aboutir à un tableau d'effectifs où figurent le nombre de détections pour chaque couple vin/zone odorante. Deux versions de ce système d'exploitation ont été conçues. Pour délimiter les zones odorantes, la première version prend exclusivement en compte les ILR des évènements d'odeur. La seconde version, plus complexe, prend aussi en compte la façon dont les évènements d'odeur ont été décrits par les sujets. Ces deux versions peuvent être utilisées indépendamment l'une de l'autre.

Pour être validé, les résultats du traitement automatique ont été comparés à ceux du traitement manuel.

³ ENITIAA de Nantes, UMR Chimiométrie et Sensométrie

a) Les interventions préalables sur les descripteurs

Quelle que soit la version du traitement automatique utilisée, une étape préalable de mise en forme et de nettoyage des descripteurs a été nécessaire dans la mesure où ils ont été saisis tels qu'ils avaient été énoncés. Ce travail a été opéré sur un tableau général où la totalité de l'information de nature olfactométrique était contenue. Les 306 tableaux d'acquisition individuels y ont été compilés. Chaque vin y était codé par deux chiffres et chaque sujet par deux lettres (01TZ ou 02CH). Un extrait de ce tableau est donné en annexe 6. Les données brutes vin/sujet sont réparties sur 3 colonnes. La première contient les ILR des événements d'odeur. La seconde est relative à la mesure d'intensité du stimulus. Dans notre cas, la réponse de type tout ou rien, propre à la méthode des fréquences de détection d'odeur, n'apporte aucune information de nature quantitative. Par conséquent, à chaque événement correspond une même note de 1. Enfin, la troisième colonne renferme le ou les descripteur(s) généré(s) librement par le sujet pour chaque événement.

La mise en forme et le nettoyage des descripteurs répondait à un ensemble de consignes successives :

1. Suppression des doubles descriptions. Cette étape s'est avérée indispensable car le système d'exploitation ne reconnaît pas les données sémantiques dont les caractères sont incompatibles avec le format de fichier .csv (ponctuation). Toutes les doubles descriptions ont du être retravaillées. A l'issue d'une concertation avec plusieurs membres de l'équipe, nous avons distingué différents cas de figure et adopté les stratégies suivantes :

- Deux descripteurs dans un même espace sémantique : Si les deux descripteurs sont d'égale précision (chèvre et brebis), l'un des deux est conservé arbitrairement. Si l'un des deux descripteurs est plus précis que l'autre (chèvre et animal), le descripteur le plus précis est conservé.
- Deux descripteurs dans deux espaces sémantiques différents (animal et végétal) : Qu'ils soient précis ou non, l'étiquette « ? » est alors attribuée.
- Un descripteur approprié et un autre inappropriée (fruit et agréable, agrume et acide ou chocolat et piquant) : Seul le descripteur à caractère olfactif est conservé.

- Les autres situations ont été discutées au cas par cas. Dans l'exemple miel et fleur, bien que le miel puisse comporter des notes florales, il présente une entité propre. Seul le terme miel est conservé.

2. Correction de l'orthographe et des fautes de frappe.

3. Harmonisation. En règle générale, les termes au pluriel sont ramenés au singulier, les termes au féminin sont mis au masculin et les adjectifs sont transformés en noms communs (fleur pour floral). Dans le cas où un adjectif est associé à un nom, seul le nom commun est conservé. Le descripteur pomme verte devient pomme. Enfin, les descripteurs trop détaillés sont également simplifiés. Ainsi, pêches au sirop en boîte est remplacé par pêche.

4. Tout ce qui relève d'une non description (je ne sais pas, inconnu, indéfini,...) est converti en « ? ».

5. Synonymies. Les termes synonymes sont regroupés sous un seul terme (sueur et transpiration). Aucune interprétation n'est opérée.

Ces différentes interventions ont eu non seulement pour conséquence d'assurer le fonctionnement du système d'exploitation mais aussi de réduire et d'harmoniser la liste de descripteurs.

b) Principe de la version sans sémantique du traitement automatique

Une fois corrigé, le tableau général est refragmenté en 18 tableaux constitutifs propres à chaque vin. Chaque tableau est enregistré sous format .csv (séparateur point virgule). Les 18 fichiers .csv, reconnus par le programme sous le nom de fichiers **chroma**, constituent les données de départ pour l'exécution de cette version du programme. Dans l'algorithme de programmation, il est nécessaire d'introduire le nombre de sujets et le nombre de vins. Le programme définit *a priori* un ensemble d'évènements d'odeur fictifs dont l'espacement est fixé par le paramètre **window_size** (taille de fenêtre). Pour des raisons de symétrie, la valeur attribuée à ce paramètre est un nombre entier et impair. Plus ce nombre est élevé, plus les évènements fictifs sont espacés. Les évènements fictifs forment une sorte de peigne (Figure 15) superposé successivement à tous les aromagrammes individuels du premier fichier chroma. Pour chaque ILR, le programme examine, vin par vin, la distance qui le sépare (en valeur absolue) de tous les évènements fictifs et associe chaque événement d'odeur à l'évènement fictif le plus proche. Les évènements fictifs inutiles, qui n'ont attiré aucun événement d'odeur, sont éliminés (Figure 16). Tous les

événements fictifs utiles sont ensuite recalés et stabilisés au fur et à mesure des événements d'odeur attirés grâce à un processus itératif défini par le paramètre *niter* (nombre maximum d'itérations) fixé à 20.

Dans cette version, le paramètre *semantic_factor* (compris entre 0 et 40) est nul et n'intervient donc pas dans la fonction de définition des zones odorantes.

Une fois stabilisés, les événements utiles prennent une valeur moyenne d'ILR calculée en fonction du nombre et des ILR relatifs aux événements d'odeur attirés.

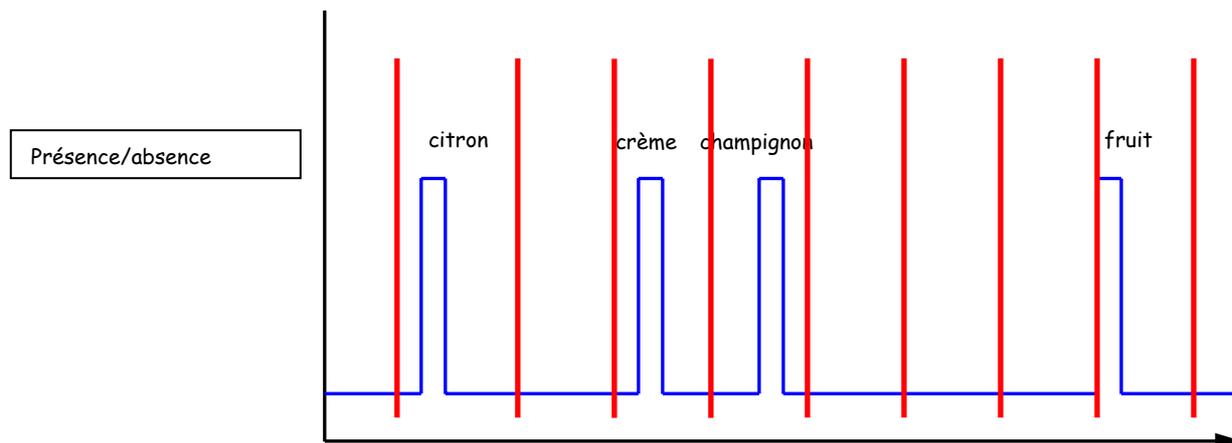


Figure 15 : Superposition des événements d'odeur fictifs sur un aromagramme individuel

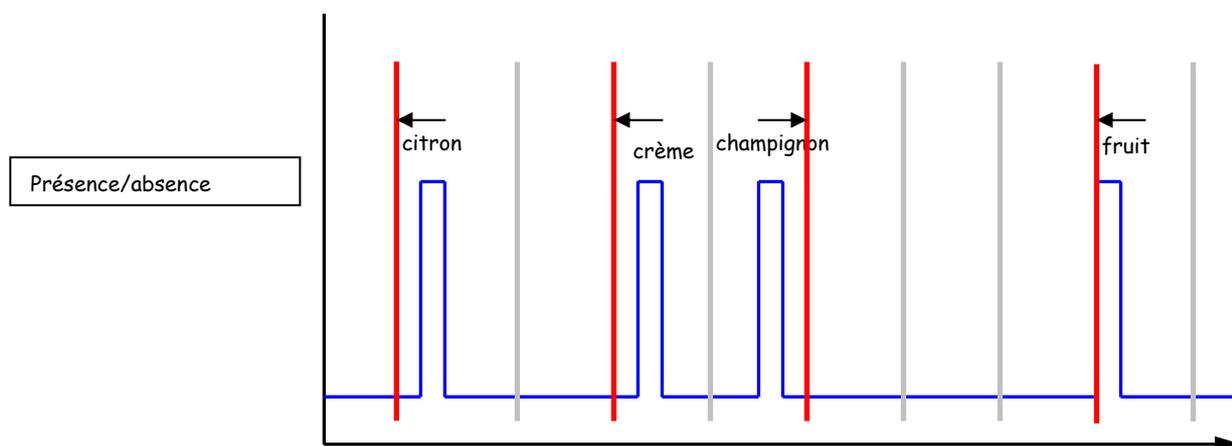


Figure 16 : Recalage et suppression des événements d'odeur fictifs

Lorsque tous les événements d'odeur de tous les aromagrammes ont été traités, il est donc également possible de connaître le nombre d'événements d'odeur attirés par événement d'odeur fictif. Cela détermine des zones odorantes, chacune caractérisée, dans chaque vin, par un ILR moyen et un effectif de détection. A l'issue

du traitement automatique, deux feuilles de calcul sont générées : un premier fichier comprenant le nombre d'occurrences par vin et par zone odorante et un second comprenant l'ensemble des descripteurs associés à chaque zone odorante.

Par analogie avec la méthode manuelle, l'effectif maximum d'une zone odorante est limité au nombre maximum de sujets. Lors du traitement automatique, si un sujet génère deux événements d'odeur attirés par le même événement fictif, seul le premier est comptabilisé. Le deuxième est perdu.

Dans cette version du traitement, la taille de fenêtre constitue le principal paramètre. Sa valeur détermine le nombre de zones odorantes obtenues. Plus elle est élevée, plus le nombre de zones odorantes sera faible ce qui risque d'engendrer une perte importante d'informations.

Dans cette étude, dix valeurs de taille de fenêtre différentes ont été testées. Nous avons comparé chacun des dix tableaux d'effectifs avec celui obtenu par le traitement manuel.

c) Principe de la version avec sémantique du traitement automatique

Cette version prend non seulement en compte les ILR, mais aussi la façon dont les événements d'odeur ont été décrits. Dans cette version du programme, outre les paramètres déjà utilisés dans la version sans sémantique, de nouveaux paramètres sont activés. Les données de départ se présentent alors sous deux formes complémentaires : Les fichiers **chroma**, déjà évoqués dans le paragraphe précédent, issus du tableau général corrigé, et le fichier **similitude**. Ce fichier est une matrice de similitude, établie entre les descripteurs, obtenue grâce au logiciel Matsim (Bertrand *et al.*, 2002). D'après ces auteurs, la liste de termes contenue dans le tableau général, malgré les simplifications déjà effectuées, était encore trop longue pour pouvoir élaborer une telle matrice dans un délai raisonnable.

Afin de réduire encore davantage la liste de descripteurs, tous les termes cités moins de quatre fois sur l'ensemble des 306 analyses individuelles ont été tantôt convertis en un terme déjà existant (pierre est, par exemple, devenu minéral), tantôt convertis en « ? ». Ces modifications ont été prises en compte dans les fichiers **chroma**. La liste définitive des termes a ainsi été ramenée à environ 300 descripteurs.

Dans ces conditions, il a été possible d'élaborer la matrice de similitude. Trois membres de l'équipe ont, chacun, réalisé une matrice de similitude individuelle. Le

fichier **similitude** est la matrice moyenne obtenue à partir des trois matrices individuelles.

La liste définitive de termes est exportée, classée par ordre alphabétique et traitée grâce au logiciel Matsim de la façon suivante : l'opérateur voit apparaître le premier terme de la liste et fait défiler un à un chacun des autres termes. Pour chaque paire de descripteurs, l'opérateur peut donner l'une des quatre réponses possibles :

- Pas de clic de souris = aucune similitude olfactive : valeur 0
- Un clic = similitude olfactive faible : valeur 1
- Deux clics = similitude olfactive moyenne : valeur 2
- Trois clics = similitude olfactive forte : valeur 3

Une fois le premier descripteur comparé à tous les autres, l'opérateur valide et le descripteur disparaît de la liste. Le second terme apparaît et la procédure de comparaison recommence. Le programme est basé sur le principe de réciprocité. A partir des 18 fichiers **chroma** et du fichier **similitude**, cette version du programme prend à la fois en compte la distance entre ILR et la distance sémantique pour établir le rapprochement entre les événements fictifs et chaque événement d'odeur.

En effet, le programme attribue à chaque événement fictif le descripteur relatif à la majorité des événements d'odeur qui lui sont associés. Si, par exemple, ces événements sont majoritairement décrits par le terme « fraise », l'événement fictif aura le terme fraise comme descripteur. Le fichier **similitude** est alors utilisé par le programme pour calculer la distance sémantique entre le descripteur d'un événement d'odeur et celui de l'événement fictif.

La distance sémantique est calculée en fonction de la valeur attribuée au paramètre appelé **semantic_factor**. Cette valeur est comprise entre 0 et 40. La distance sémantique d entre deux termes répond à la formule suivante :

$$d = \text{semantic_factor} * (3 - \text{similitude moyenne})$$

Supposons, par exemple, que l'événement fictif ait comme indice de rétention 917 et comme descripteur le terme fraise. Supposons que le système d'exploitation cherche à situer un événement d'odeur dont l'indice est 910 et le descripteur fruit rouge. Supposons que d'après la matrice moyenne, la similitude sémantique entre fruit rouge et fraise soit égale à 2. Si la valeur donnée à **semantic_factor** est 5, la distance sémantique entre ces deux termes est de $5*(3-2) = 5$. La distance entre les deux ILR est de 7. La distance totale est la somme des deux distances soit 12.

Supposons maintenant qu'un autre événement d'odeur ait un ILR de 915 mais qu'il soit décrit par le descripteur transpiration. La similitude sémantique entre fraise et transpiration est nulle. Leur distance sémantique est donc de $5 \cdot (3-0) = 15$. La distance totale entre cet événement d'odeur et l'événement fictif est alors de $(917-915) + 3 \cdot 5 = 17$. Cet événement d'odeur est donc plus éloigné de l'événement fictif que l'événement précédent décrit par le terme fraise.

A l'issue du traitement automatique, comme pour la version sans sémantique, deux feuilles de calcul sont générées : un premier fichier comprenant le nombre d'occurrences par vin et par zone odorante et un second comprenant l'ensemble des descripteurs associés à chaque zone odorante.

Dans cette étude, nous avons testé, de façon croisée, la valeur optimale de la taille de fenêtre obtenue lors du traitement sans sémantique avec six valeurs du facteur sémantique : 5, 10, 15, 20, 30 et 40. Nous avons ensuite comparé chacun des six tableaux d'effectifs avec celui obtenu par le traitement manuel.

2.3.2. *Analyses statistiques*

Afin de comparer deux à deux les configurations obtenues par le traitement manuel et par les différentes versions du traitement automatique, le coefficient RV, défini par Lavit en 1988, a été calculé à partir des tableaux de contingence.

2.3.3. *Identification des composés volatils par couplage chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS)*

Pour chaque vin, un des trois extraits préparés pour l'étude olfactométrique à été concentré sous flux d'azote à 500 μ l et analysé par GC-MS. Le dispositif instrumental était constitué d'un chromatographe en phase gazeuse HP 6890 couplé à un spectromètre de masse quadripolaire HP 5973.

- En impact électronique à 70 eV, la température de la source était maintenue à 240°C. L'acquisition a été faite en mode SCAN sur une gamme de 29 à 300 Dalton, à raison de 5,17 scan/s.

- En ionisation chimique au méthane, la température de la source était maintenue à 250°C. L'acquisition a été faite en mode SCAN avec sur une gamme de 50 à 350 Dalton, à raison de 5,15 scan/s.

L'injection a été réalisée par un injecteur automatique Agilent 7683 en mode splitless avec un temps de fermeture de la vanne de 0,3 minutes. Le volume d'injection était de 1µl. Le gaz vecteur était l'hélium avec une vitesse linéaire de 32,9 cm/s. La colonne et la programmation de température utilisées étaient identiques à celles décrites dans le paragraphe 2.1.2. de ce chapitre.

Les spectres des composés volatils ont été comparés à ceux de trois banques de données : Wiley 275 (1998), NIST (version 1.6, 1997) et Inramass (1998, base interne au laboratoire).

Lorsque cela était possible, l'identification a été confirmée grâce à l'analyse de standards en GC-MS et en GC-O.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. L'analyse olfactométrique

Après avoir réuni les trois conditions propices à la mise en place de l'analyse olfactométrique (échantillonnage, méthode d'extraction, sélection du panel), les 18 vins ont été analysés par les 17 sujets. Comme nous avons déjà eu l'occasion de l'évoquer, l'étude GC-O en fréquence de détection a généré 306 aromagrammes individuels.

3.1.1. Performances des membres du jury

La figure 17 montre, pour chaque sujet, le nombre moyen d'évènements d'odeurs contenus dans un aromagramme. Il est compris entre 34 et 65.

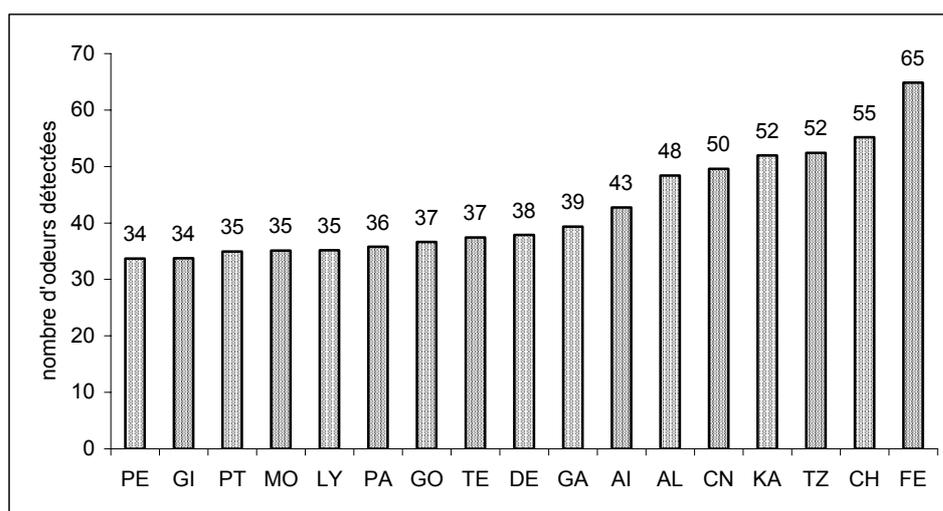


Figure 17 : nombre d'évènements d'odeur détectés en moyenne par aromagramme et par sujet.

Ces résultats, pouvant aller du simple au double, reflètent essentiellement refléter des différences de sensibilité entre les sujets. En effet, le nombre d'évènements détectés ne semble pas lié à l'expérience que possèdent les sujets. Bernet (2000) a pourtant évoqué qu'une détection excessive d'évènements pouvait être attribuée à l'entraînement préalable suivi par les sujets. Pour avancer une telle explication, il s'est basé sur les 97 évènements repérés par un des sujets de son panel, comparés à la moyenne du groupe qui n'était que de 67 évènements. Dans notre cas, sur les 17 membres du panel, seulement trois d'entre eux (KA, DE et LY) avaient déjà participé à ce type d'analyse. Leurs performances n'en ont pas été

meilleures. Des sujets inexpérimentés ont été capables de repérer beaucoup d'évènements (FE, TZ ou CH). Inversement, deux des trois sujets expérimentés (LY et DE) se situaient autour de la valeur médiane (37,8) de la distribution. En d'autres termes, de ce point de vue, tous les cas de figure sont représentés et aucune conclusion d'ordre général ne peut être tirée. D'après Priser (1997), un nombre élevé de détections prouverait l'incapacité du sujet à distinguer le signal du bruit de fond. L'auteur en est même arrivé à éliminer les données de deux sujets qui avaient repéré en moyenne 121 et 92 odeurs alors que la moyenne du groupe n'était que de 32 évènements détectés. Dans notre étude, le sujet FE est celui qui a détecté, en moyenne, le plus grand nombre d'évènements d'odeurs. Ce sujet n'avait, d'une part, aucune expérience de ce type d'étude et a montré, d'autre part, par sa note obtenue lors de la sélection, son aptitude à distinguer le signal du bruit de fond. Le sujet KA était, quant à lui, expérimenté. Les hypothèses formulées par Bernet (2000) et Priser (1997) sont donc à prendre en considération bien qu'elles n'expliquent pas tous les cas de figure.

Les données globales de l'analyse olfactométrique sont rassemblées dans le tableau 21. Le nombre total d'évènements d'odeur relatif à chaque vin est compris entre 675 (C7) et 770 (C28). Cela signifie que, pour l'ensemble des 18 vins, 13048 évènements d'odeur ont été repérés par les 17 sujets. Chaque événement peut être décrit ou non. Lorsqu'il est décrit, il peut l'être par un ou plusieurs termes dans la mesure où les sujets ne reçoivent aucune consigne les contraignant à ne donner qu'un descripteur. En conséquence, le nombre de termes (description et non description confondues) est forcément supérieur au nombre d'évènements. Au total, il est de 14078, répartis, pour chaque vin, entre 716 (C7) et 841 (C15). Le ratio nombre de termes/nombre d'évènements est de 1,1 ce qui prouve qu'implicitement, à de rares exceptions près, les sujets n'ont donné qu'une seule réponse par événement. Ramené au nombre de termes, le pourcentage de non description est, en moyenne, de 2,6%. Cette valeur est deux fois plus faible que celle obtenue par Le Fur *et al.* (2003) dans une étude très comparable à la nôtre mais où les sujets n'avaient pas été sélectionnés. Ce résultat illustre l'aptitude des sujets à décrire les sensations olfactives sur laquelle est, notamment, basée la sélection (épreuve de libre description). Il est également à rapprocher de celui du quatrième test de sélection (aptitude à verbaliser lors d'une mise en situation) où les 17 sujets ont tous

satisfait à ce test, montrant ainsi leur réelle aptitude à décrire les événements d'odeur perçus. Nos résultats en témoignent.

Tableau 21 : Données globales de l'analyse olfactométrique.

| | C27 | H1 | C1 | C6 | B3 | C18 | M1 | B2 | C2 | C14 | C28 | A2 | C7 | C9 | Y2 | C20 | S4 | C15 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Total d'événements | 682 | 692 | 724 | 735 | 758 | 695 | 748 | 717 | 706 | 699 | 770 | 719 | 675 | 740 | 753 | 745 | 723 | 767 |
| Total de termes | 729 | 755 | 797 | 813 | 834 | 730 | 796 | 769 | 752 | 746 | 827 | 782 | 716 | 783 | 824 | 809 | 775 | 841 |
| Non décrits | 22 | 25 | 8 | 25 | 26 | 15 | 21 | 25 | 20 | 18 | 24 | 15 | 12 | 17 | 24 | 23 | 21 | 25 |
| Non pertinents | 16 | 14 | 29 | 30 | 19 | 22 | 19 | 19 | 25 | 21 | 28 | 29 | 25 | 31 | 33 | 31 | 34 | 40 |
| % Non décrits | 3.0% | 3.3% | 1.0% | 3.1% | 3.1% | 2.1% | 2.6% | 3.3% | 2.7% | 2.4% | 2.9% | 1.9% | 1.7% | 2.2% | 2.9% | 2.8% | 2.7% | 3.0% |
| ^(a) % Non pertinents | 2.2% | 1.9% | 3.6% | 3.7% | 2.3% | 3.0% | 2.4% | 2.5% | 3.3% | 2.8% | 3.4% | 3.7% | 3.5% | 4.0% | 4.0% | 3.8% | 4.4% | 4.8% |

(a) : % non pertinents : non pertinents/(total – non décrits)*100

Le pourcentage de descripteurs non appropriés (ou non pertinents) a été calculé à partir du nombre de descripteurs explicites, sans tenir compte des non descriptions. Il est, en moyenne, de 3,4%. Les descripteurs non pertinents les plus utilisés ont été sucré, acide et désagréable. Rappelons que les 17 sujets n'ont pas été sélectionnés sur les résultats de l'épreuve relative à ce critère. D'après les données rapportées par Le Fur *et al.* (2003), il semble que, quel que soit le panel d'analyse olfactométrique, ce pourcentage soit compris entre 2 et 3,5%. Dans notre cas, il correspond à 465 termes qui n'entravent pas les étapes ultérieures de traitement de données car il arrive que ces termes soient cités en même temps qu'un terme approprié.

Nous nous sommes rendus compte de l'extrême richesse du vocabulaire employé, bien au-delà du stricte nécessaire pour mener à bien l'étape ultérieure d'identification. Une telle richesse peut même devenir un handicap lorsqu'il s'agit d'utiliser les descripteurs pour orienter l'identification. Elle apporte alors plus de bruit que d'information. Pour y palier, certains auteurs ont volontairement limité le vocabulaire généré par les sujets en les entraînant à utiliser des listes prédéfinies de descripteurs (Acree, 1984 ; Le Guen, 2000).

3.1.2. Résultats du traitement manuel des données olfactométriques.

En raison du grand nombre de vins et de sujets, le traitement manuel des données olfactométriques est une étape longue, délicate et incompressible. La principale difficulté du traitement manuel est liée au grand nombre de sujets dont les sensibilités et les réactivités diffèrent. Cela se traduit par des omissions et des variations importantes d'ILR qui rendent plus difficile le regroupement des événements d'odeur dans une même zone odorante.

Malgré la sélection qui a montré que les sujets évoluaient dans le même environnement culturel olfactif, la difficulté du regroupement des événements d'odeur est amplifiée par la diversité du vocabulaire employé par les membres du panel.

Au terme du traitement manuel, 147 zones odorantes, communes ou non aux 18 vins, ont été délimitées. En référence aux cinq types de zones odorantes répertoriées par Le Fur *et al.* (2003), ces 147 zones ont été classées dans chacun de ces types de zone odorante. Seules 38 zones odorantes correspondent à un pic isolé, bien séparé des pics avoisinants. Il est plus surprenant encore de constater que seules 12 zones odorantes correspondent à un segment du chromatogramme dépourvu de pic. Les cas les plus fréquents sont ceux où la morphologie des chromatogrammes (présence de larges pics ou de pics de petite taille très rapprochés) et l'hétérogénéité des descripteurs interdisaient toute subdivision. Plus que les autres cas, ils reflètent la présence de composés, totalement ou partiellement, co-élués. Dans le souci d'appliquer des règles communes de traitement, il suffisait que, dans un vin, la subdivision en deux ou plusieurs zones ne soit pas possible pour que cette règle soit appliquée aux autres vins. Cela explique aussi pourquoi les cas les plus simples (pic isolé ou absence de pic) ne sont que rarement rencontrés.

La figure 18 montre un exemple de répartition des événements d'odeur tout au long du signal FID. Les chromatogrammes de seulement deux vins (C6, en rouge et C14 en vert) sont représentés.

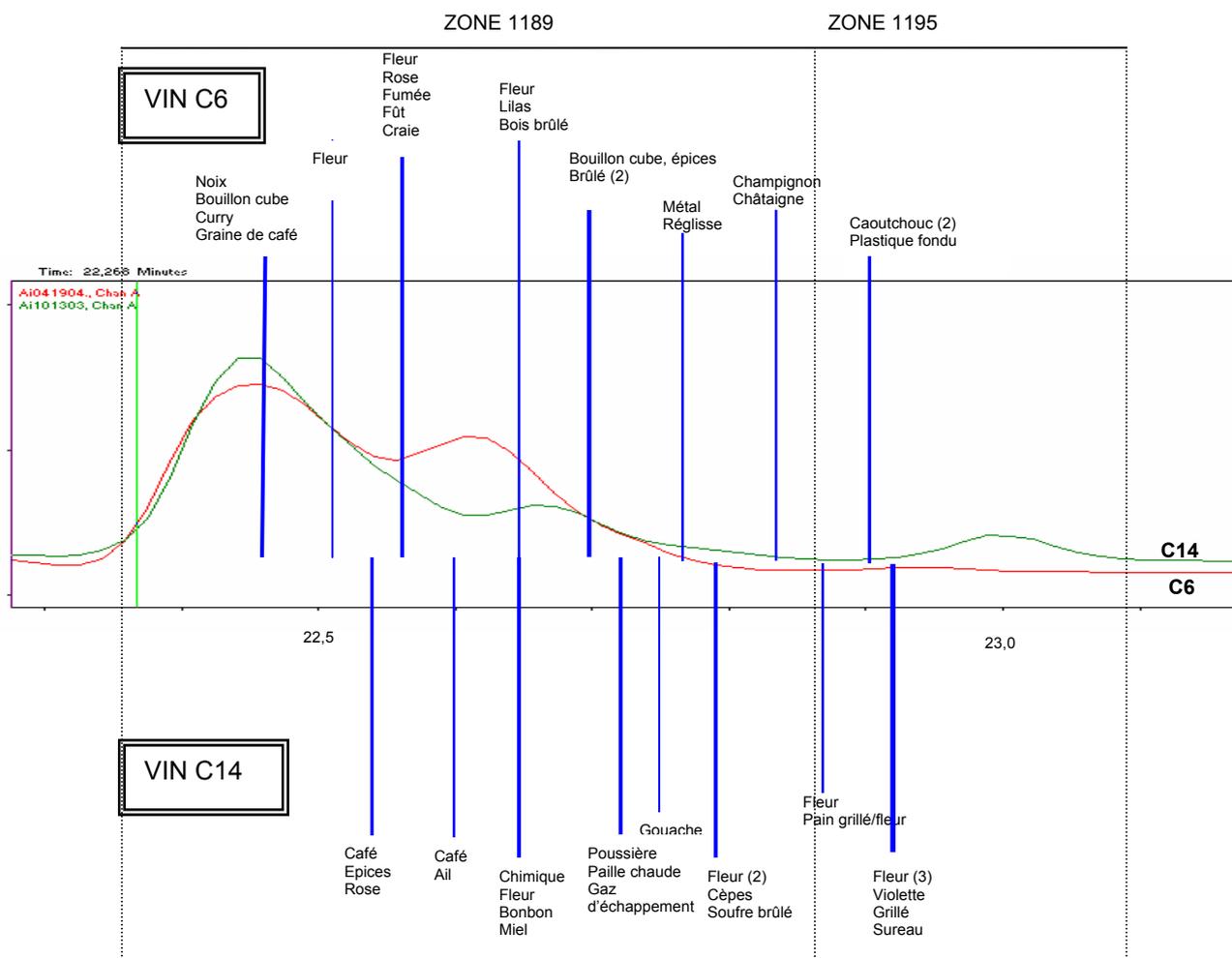


Figure 18 : Evénements d'odeur relatifs aux zones 1189 et 1195 délimitées dans les vins C6 et C14. Chaque descripteur représente une détection. Le nombre d'événements où le même descripteur a été utilisé est donné entre parenthèses.

Sur le segment choisi, deux zones ont été définies. La première zone odorante (ILR moyen 1189) présente toutes les caractéristiques d'une zone difficile à délimiter. Le nombre de pics pourrait, a priori, indiquer la présence de deux zones odorantes. Il se trouve que les deux pics sont mal séparés, mais ce qui est plus gênant est que les événements d'odeur sont répartis sur tout le segment du chromatogramme correspondant. La distance entre événements est un critère alors inopérant. Reste, dans ce cas, à examiner la nature des descripteurs. Ils sont à la fois variés et très mélangés. Un même descripteur peut être cité, à la fois, au début, au milieu et à la fin des deux pics. C'est notamment le cas pour les descripteurs fleur, café, épices (bouillon cube, curry, réglisse,...). Certains descripteurs, assez éloignés les uns des autres, semblent évoquer la présence d'un composé sulfuré (ail, gaz d'échappement, soufre brûlé). Il est donc impossible de regrouper les événements d'odeur en fonction des descripteurs qui leur sont associés. Dans ces conditions, la seule issue raisonnable n'est donc pas de distinguer deux zones odorantes mais une

seule qui englobe les deux pics mal séparés et tous les événements qui s'y rattachent. Nous sommes alors dans le dernier cas de figure décrit par Le Fur *et al.* (2003). La zone 1195 se différencie de la zone 1189 par la seule présence d'un pic nettement séparé des deux premiers. A ce titre, dans l'exemple donné, ce pic n'est visible que dans le vin C14. Cette zone est décrite différemment dans les deux vins. Pour le vin C6, les descripteurs caoutchouc et plastique fondu ont été associés à cette zone de non pic. Pour le vin C14, six événements d'odeur, dont les descriptions sont voisines de celles de la zone précédente mais où le caractère floral domine, suggèrent, là encore, l'existence d'une co-élution.

D'une manière générale, Les zones odorantes les plus larges, à l'image de la zone 1190, sont susceptibles de renfermer deux événements d'odeur issus d'un même sujet. Dans ce cas, le nombre maximum de détection étant, par définition, égal au nombre maximum de sujets, un seul événement sert au calcul de la fréquence de détection tandis que tous les descripteurs, qu'ils proviennent du premier ou du second événement, sont conservés. Cela induit une perte d'évènements d'odeur qui se chiffre, sur l'ensemble des données à 458 évènements soit 3,51% du nombre total d'évènements.

Lors du traitement manuel, nous avons remarqué que deux des 17 sujets, DE et TZ, étaient moins réactifs que les autres membres du panel au point qu'il était parfois difficile de savoir dans quelle zone classer leurs détections. Les évènements d'odeur repérés par ces deux sujets étaient systématiquement décalés par rapport aux réponses données par le reste du groupe. Dans ce cas, les descripteurs utilisés constituaient, le plus souvent, des indicateurs précieux pour décider dans quelle zone comptabiliser ces évènements d'odeur tardifs. L'étape d'appropriation par l'opérateur de l'ensemble des résultats est donc déterminante pour parvenir à regrouper avec discernement les évènements d'odeur en zones odorantes.

Le tableau 22 rassemble la totalité des résultats obtenus à l'issue du traitement manuel. Un total de 75 zones a été apparentée à du bruit de fond. Elles ne figurent pas sur le tableau 22. Les 72 zones restantes sont classées par ordre croissant d'ILR Chaque zone odorante est caractérisée par sa fourchette d'ILR (ILR minimum et ILR maximum), ses descripteurs dominants et ses fréquences de détection propres à chaque vin.

Tableau 22 : Les 72 zones odorantes (hors bruit de fond) avec leur description et leur fréquence de détection pour chaque vin (1/3)

| ILRmin | ILRmax | Descripteurs majoritaires | C27 | H1 | C1 | C6 | B3 | C18 | M1 | B2 | C2 | C14 | C28 | A2 | C7 | C9 | Y2 | C20 | S4 | C15 | χ^2 |
|--------|--------|--------------------------------|-----|----|----|----|----|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|----|----|-----|----|-----|----------|
| 729 | 738 | CACAO | 2 | 3 | 1 | 4 | 7 | 4 | 3 | 1 | 3 | 6 | 5 | 6 | 4 | 7 | 4 | 4 | 8 | 6 | ns |
| 759 | 764 | FRUITÉ - PLASTIQUE | 7 | 4 | 2 | 4 | 2 | 4 | 12 | 2 | 5 | 5 | 2 | 0 | 3 | 4 | 2 | 10 | 2 | 6 | <0,01 |
| 766 | 774 | FRUITÉ - VINAIGRE | 13 | 14 | 14 | 14 | 16 | 15 | 14 | 11 | 12 | 13 | 16 | 15 | 15 | 16 | 15 | 13 | 14 | 15 | ns |
| 811 | 813 | FRAISE - FRUIT | 17 | 16 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 15 | 17 | 17 | 17 | 17 | ns |
| 843 | 845 | CACAO - FROMAGE | 17 | 17 | 16 | 16 | 16 | 17 | 17 | 17 | 16 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | ns |
| 851 | 857 | CARAMEL - AMANDE - BEURRE | 5 | 3 | 12 | 8 | 5 | 9 | 7 | 4 | 6 | 6 | 9 | 17 | 5 | 6 | 4 | 4 | 3 | 6 | <0,05 |
| 858 | 861 | FRAISE - FRUIT | 13 | 15 | 10 | 13 | 17 | 9 | 12 | 16 | 13 | 12 | 14 | 15 | 13 | 12 | 12 | 16 | 13 | 16 | Ns |
| 876 | 879 | SUEUR - SOUFRÉ | 4 | 11 | 3 | 5 | 5 | 7 | 6 | 9 | 8 | 5 | 5 | 8 | 4 | 6 | 7 | 10 | 7 | 7 | Ns |
| 883 | 896 | VERDURE | 5 | 2 | 3 | 5 | 3 | 6 | 4 | 1 | 5 | 1 | 6 | 8 | 4 | 5 | 7 | 5 | 6 | 6 | Ns |
| 904 | 906 | ANANAS - FRAISE - FRUIT | 17 | 17 | 15 | 17 | 17 | 17 | 17 | 15 | 15 | 17 | 14 | 14 | 16 | 16 | 16 | 16 | 17 | 17 | Ns |
| 909 | 914 | BONBON ACIDULÉ-VERNIS | 4 | 4 | 3 | 4 | 7 | 0 | 3 | 5 | 3 | 7 | 7 | 7 | 7 | 4 | 3 | 6 | 5 | 8 | Ns |
| 934 | 937 | CACAHUÈTE GRILLÉE - MÉDICAMENT | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 15 | 16 | 16 | 16 | 15 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 15 | Ns |
| 939 | 943 | BANANE | 13 | 13 | 10 | 10 | 12 | 11 | 10 | 13 | 6 | 13 | 13 | 15 | 12 | 14 | 11 | 14 | 11 | 12 | Ns |
| 955 | 957 | FROMAGE | 12 | 11 | 11 | 14 | 14 | 11 | 14 | 14 | 12 | 10 | 11 | 14 | 11 | 9 | 12 | 8 | 15 | 13 | Ns |
| 1002 | 1005 | SOUFRE | 14 | 9 | 11 | 10 | 13 | 12 | 16 | 15 | 12 | 16 | 15 | 15 | 11 | 17 | 11 | 13 | 14 | 14 | Ns |
| 1008 | 1010 | FROMAGE FORT | 14 | 15 | 17 | 16 | 15 | 16 | 14 | 17 | 14 | 14 | 15 | 12 | 16 | 14 | 13 | 13 | 16 | 13 | Ns |
| 1009 | 1015 | FROMAGE - ABRICOT | 5 | 7 | 6 | 7 | 3 | 5 | 4 | 2 | 5 | 5 | 4 | 3 | 4 | 7 | 6 | 4 | 6 | 4 | Ns |
| 1025 | 1028 | CAOUTCHOUC- PLASTIQUE- VEGETAL | 9 | 7 | 8 | 8 | 10 | 8 | 10 | 11 | 6 | 8 | 14 | 11 | 6 | 7 | 6 | 6 | 10 | 8 | Ns |
| 1050 | 1059 | POMME DE TERRE CUITE | 12 | 13 | 15 | 14 | 16 | 17 | 16 | 14 | 16 | 16 | 13 | 15 | 16 | 13 | 14 | 10 | 15 | 13 | Ns |
| 1058 | 1060 | FRUITS ROUGES - POMME | 17 | 16 | 17 | 15 | 17 | 17 | 16 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 15 | 17 | 17 | 17 | Ns |
| 1070 | 1074 | PIPI DE CHAT | 5 | 9 | 13 | 8 | 7 | 7 | 6 | 7 | 5 | 5 | 7 | 9 | 5 | 3 | 11 | 2 | 16 | 6 | <0,1 |
| 1107 | 1109 | PLASTIQUE - CAOUTCHOUC | 7 | 8 | 9 | 10 | 8 | 9 | 10 | 9 | 11 | 8 | 9 | 9 | 8 | 8 | 6 | 9 | 10 | 10 | ns |
| 1122 | 1125 | GAZ— GASOIL | 3 | 0 | 5 | 2 | 3 | 4 | 2 | 2 | 2 | 11 | 1 | 3 | 4 | 4 | 2 | 3 | 3 | 3 | <0,05 |
| 1151 | 1154 | FROMAGE FORT – SOUFRÉ | 16 | 15 | 16 | 14 | 16 | 15 | 14 | 15 | 16 | 15 | 16 | 13 | 17 | 13 | 15 | 14 | 16 | 15 | ns |
| 1163 | 1167 | POMME DE TERRE CUITE | 3 | 1 | 2 | 5 | 5 | 6 | 5 | 3 | 3 | 7 | 4 | 4 | 3 | 5 | 3 | 2 | 6 | 7 | ns |
| 1169 | 1173 | POMME DE TERRE CUITE- POIREAU | 5 | 3 | 1 | 4 | 8 | 3 | 4 | 3 | 4 | 3 | 5 | 3 | 3 | 5 | 6 | 0 | 4 | 3 | ns |
| 1174 | 1182 | FLORAL - LEGUMES | 0 | 3 | 5 | 1 | 0 | 2 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 5 | 4 | 3 | 3 | 2 | 4 | Ns |

Tableau 22 : Les 72 zones odorantes (hors bruit de fond) avec leur description et leur fréquence de détection pour chaque vin (2/3)

| ILRmin | ILRmax | Descripteurs majoritaires | C27 | H1 | C1 | C6 | B3 | C18 | M1 | B2 | C2 | C14 | C28 | A2 | C7 | C9 | Y2 | C20 | S4 | C15 | χ^2 |
|--------|--------|--------------------------------|-----|----|----|----|----|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|----|----|-----|----|-----|----------|
| 1186 | 1190 | ÉPICES - FLORAL | 13 | 15 | 12 | 13 | 14 | 14 | 13 | 13 | 15 | 11 | 14 | 16 | 13 | 11 | 15 | 14 | 9 | 13 | ns |
| 1193 | 1196 | BRÛLÉ – FLEUR | 8 | 10 | 7 | 5 | 4 | 3 | 8 | 8 | 6 | 12 | 5 | 9 | 8 | 8 | 8 | 10 | 11 | 9 | ns |
| 1210 | 1216 | FLORAL – FRUIT | 1 | 1 | 2 | 3 | 9 | 2 | 4 | 6 | 6 | 5 | 4 | 2 | 1 | 3 | 5 | 2 | 2 | 5 | ns |
| 1234 | 1241 | SUCRÉ – BRÛLÉ – PHARMACEUTIQUE | 16 | 15 | 17 | 17 | 16 | 16 | 17 | 17 | 17 | 16 | 17 | 16 | 17 | 16 | 16 | 17 | 16 | 16 | ns |
| 1257 | 1259 | DESSERT – FRUIT | 8 | 7 | 9 | 10 | 9 | 7 | 10 | 7 | 8 | 8 | 8 | 8 | 6 | 7 | 8 | 8 | 9 | 8 | ns |
| 1257 | 1266 | PLASTIQUE6 CHIMIQUE | 5 | 4 | 5 | 6 | 5 | 6 | 5 | 3 | 2 | 3 | 6 | 2 | 2 | 5 | 5 | 4 | 2 | 9 | ns |
| 1267 | 1283 | GRILLÉ – CIRE - FROMAGE | 7 | 1 | 1 | 3 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 3 | 0 | 2 | 9 | 2 | <0,001 |
| 1283 | 1287 | FLORAL | 16 | 16 | 17 | 16 | 17 | 14 | 17 | 17 | 17 | 17 | 16 | 17 | 15 | 17 | 17 | 17 | 16 | 17 | ns |
| 1289 | 1293 | FLORAL | 9 | 5 | 7 | 7 | 5 | 6 | 8 | 7 | 4 | 2 | 4 | 7 | 6 | 5 | 2 | 3 | 3 | 5 | ns |
| 1292 | 1304 | FLORAL- HERBACE- FRUITE | 8 | 3 | 5 | 3 | 3 | 6 | 7 | 0 | 7 | 4 | 6 | 6 | 3 | 4 | 6 | 3 | 9 | 6 | ns |
| 1301 | 1308 | CARAMEL | 9 | 14 | 13 | 13 | 14 | 11 | 13 | 15 | 13 | 13 | 11 | 14 | 13 | 14 | 11 | 13 | 0 | 14 | ns |
| 1309 | 1315 | RHUBARBE - FLORAL | 6 | 7 | 6 | 6 | 8 | 6 | 6 | 5 | 4 | 8 | 7 | 3 | 6 | 3 | 7 | 9 | 13 | 5 | ns |
| 1328 | 1328 | SUCRE BRULE - CARAMEL | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 15 | 0 | <0,001 |
| 1347 | 1357 | ANIMAL – ÉPICES | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | ns |
| 1369 | 1378 | PIPI DE CHAT | 12 | 5 | 2 | 4 | 2 | 1 | 2 | 7 | 1 | 6 | 12 | 5 | 3 | 4 | 4 | 16 | 4 | 6 | <0,001 |
| 1378 | 1382 | FLORAL | 8 | 9 | 8 | 10 | 12 | 5 | 8 | 8 | 9 | 6 | 13 | 10 | 8 | 11 | 14 | 8 | 9 | 8 | ns |
| 1396 | 1400 | CUIR - ENCRE | 4 | 7 | 9 | 10 | 11 | 11 | 11 | 10 | 9 | 7 | 13 | 12 | 7 | 10 | 16 | 8 | 3 | 8 | ns |
| 1401 | 1407 | MENTHE – CHAMPIGNON - FLEUR | 7 | 9 | 10 | 11 | 9 | 8 | 4 | 4 | 14 | 7 | 6 | 8 | 13 | 9 | 8 | 6 | 11 | 9 | ns |
| 1415 | 1426 | FLORAL - ÉPICES | 3 | 7 | 5 | 5 | 8 | 8 | 15 | 7 | 6 | 8 | 9 | 6 | 3 | 6 | 9 | 5 | 2 | 7 | ns |
| 1431 | 1439 | ÉPICES | 1 | 3 | 6 | 0 | 2 | 0 | 4 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 5 | 2 | 0 | <0,001 |
| 1438 | 1445 | ÉPICES | 8 | 9 | 14 | 13 | 9 | 10 | 9 | 11 | 12 | 9 | 11 | 12 | 10 | 11 | 13 | 14 | 9 | 13 | Ns |
| 1471 | 1473 | FLORAL - FRUIT | 5 | 14 | 9 | 9 | 9 | 9 | 5 | 10 | 11 | 7 | 13 | 10 | 10 | 11 | 12 | 10 | 5 | 11 | Ns |
| 1487 | 1490 | ÉPICES - PHARMACEUTIQUE | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 16 | 16 | 17 | 16 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | Ns |
| 1494 | 1499 | MIEL - FLORAL | 7 | 11 | 7 | 11 | 9 | 10 | 12 | 10 | 11 | 5 | 12 | 11 | 11 | 10 | 11 | 9 | 10 | 11 | Ns |
| 1501 | 1506 | FLEUR - FRUIT | 12 | 13 | 11 | 11 | 14 | 9 | 10 | 13 | 8 | 12 | 10 | 10 | 10 | 12 | 13 | 8 | 6 | 10 | Ns |
| 1505 | 1511 | FLORAL - PHARMACEUTIQUE | 2 | 4 | 4 | 4 | 3 | 6 | 8 | 2 | 7 | 5 | 5 | 3 | 5 | 8 | 4 | 7 | 10 | 8 | Ns |
| 1511 | 1522 | FLORAL | 1 | 1 | 4 | 5 | 3 | 3 | 5 | 2 | 2 | 1 | 4 | 0 | 3 | 5 | 2 | 3 | 3 | 1 | Ns |

Tableau 22 : Les 72 zones odorantes (hors bruit de fond) avec leur description et leur fréquence de détection pour chaque vin (3/3)

| ILRmin | ILRmax | Descripteurs majoritaires | C27 | H1 | C1 | C6 | B3 | C18 | M1 | B2 | C2 | C14 | C28 | A2 | C7 | C9 | Y2 | C20 | S4 | C15 | χ^2 |
|--------|--------|----------------------------------|-----|----|----|----|----|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|----|----|-----|----|-----|----------|
| 1524 | 1528 | MIEL- FLORAL | 6 | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 5 | 4 | 1 | 1 | 4 | 4 | 1 | 2 | 3 | 3 | 5 | 2 | ns |
| 1538 | 1542 | VINAIGRE - ANIMAL | 13 | 14 | 17 | 17 | 15 | 16 | 16 | 14 | 16 | 17 | 17 | 17 | 17 | 16 | 17 | 16 | 15 | 15 | ns |
| 1545 | 1552 | FLORAL | 0 | 3 | 0 | 2 | 2 | 2 | 1 | 3 | 0 | 1 | 6 | 0 | 2 | 7 | 2 | 7 | 2 | 4 | <0,05 |
| 1576 | 1581 | FERMENTATION - FLORAL | 5 | 6 | 10 | 12 | 8 | 9 | 7 | 12 | 15 | 8 | 8 | 9 | 11 | 8 | 9 | 10 | 5 | 10 | ns |
| 1596 | 1600 | NOIX DE COCO - DESSERT | 7 | 12 | 12 | 10 | 8 | 10 | 13 | 5 | 12 | 7 | 11 | 13 | 5 | 7 | 9 | 9 | 5 | 7 | ns |
| 1601 | 1606 | FLORAL- FRUITE | 3 | 0 | 0 | 0 | 4 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 3 | 1 | 3 | 5 | 4 | 2 | 0 | ns |
| 1614 | 1617 | FLORAL- FRUITE | 10 | 5 | 10 | 8 | 8 | 10 | 8 | 9 | 7 | 10 | 10 | 9 | 8 | 9 | 6 | 8 | 6 | 7 | ns |
| 1627 | 1635 | FLORAL | 7 | 6 | 8 | 8 | 10 | 7 | 10 | 8 | 7 | 7 | 8 | 6 | 7 | 9 | 11 | 9 | 7 | 8 | ns |
| 1655 | 1657 | VANILLE | 13 | 15 | 15 | 16 | 15 | 17 | 15 | 16 | 16 | 16 | 10 | 10 | 17 | 17 | 16 | 17 | 16 | 17 | ns |
| 1674 | 1688 | DESSERT - MENTHE | 1 | 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0 | <0,001 |
| 1708 | 1711 | NOIX DE COCO - FRUITE | 6 | 5 | 4 | 3 | 5 | 1 | 6 | 5 | 4 | 1 | 4 | 6 | 1 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | ns |
| 1714 | 1719 | SAUTERNES- FLORAL- VEGETAL | 1 | 5 | 2 | 2 | 3 | 3 | 1 | 4 | 0 | 3 | 4 | 2 | 1 | 2 | 5 | 1 | 0 | 0 | ns |
| 1720 | 1724 | NOIX DE COCO - DESSERT | 10 | 8 | 12 | 14 | 13 | 14 | 11 | 9 | 13 | 13 | 14 | 11 | 15 | 13 | 11 | 14 | 14 | 13 | ns |
| 1734 | 1737 | NOIX DE COCO - FLEUR | 9 | 11 | 12 | 11 | 10 | 13 | 8 | 12 | 12 | 10 | 11 | 9 | 4 | 11 | 11 | 12 | 9 | 10 | ns |
| 1745 | 1748 | NOIX DE COCO - FLEUR | 8 | 6 | 8 | 11 | 8 | 9 | 9 | 6 | 6 | 6 | 7 | 6 | 9 | 10 | 10 | 6 | 8 | 12 | ns |
| 1771 | 1783 | VANILLE- FLORAL- AMANDE- BOUCHON | 3 | 1 | 4 | 2 | 0 | 2 | 2 | 2 | 4 | 3 | 6 | 3 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | 7 | ns |
| 1790 | 1800 | BOUCHON- VIN- VINAIGRE- FLORAL | 10 | 11 | 7 | 14 | 9 | 13 | 13 | 13 | 11 | 8 | 9 | 11 | 6 | 8 | 10 | 10 | 4 | 15 | ns |
| 1801 | 1805 | VIN - VINAIGRE | 1 | 2 | 5 | 2 | 8 | 1 | 7 | 2 | 4 | 6 | 8 | 3 | 3 | 6 | 7 | 4 | 4 | 3 | ns |

^a : colonne DB-1701 (30 m x 0,32 mm ; 1 µm de phase) ^b : descripteurs majoritaires générés lors de l'analyse olfactométrique ; ^c : sur au moins une des trois bases de spectres consultées ; ^d : masse moléculaire confirmée par l'ionisation chimique ; ^e : ILR confirmé par l'injection d'un standard ; ^f : qualité d'odeur confirmée par analyse olfactométrique d'un standard ; ^g : déjà mis en évidence dans le vin de Chardonnay ; ^{coel} : les composés identifiés sont co-élus avec d'autres composés dont l'identification n'a pas été possible.

Afin de visualiser l'ensemble de l'information contenue dans le tableau 22, nous avons réalisé une première analyse factorielle des correspondances (AFC) sur les valeurs de fréquence de citation des 72 zones odorantes. La figure 19 présente le plan factoriel 1/2. Les deux premiers axes représentent 43% de la variance totale.

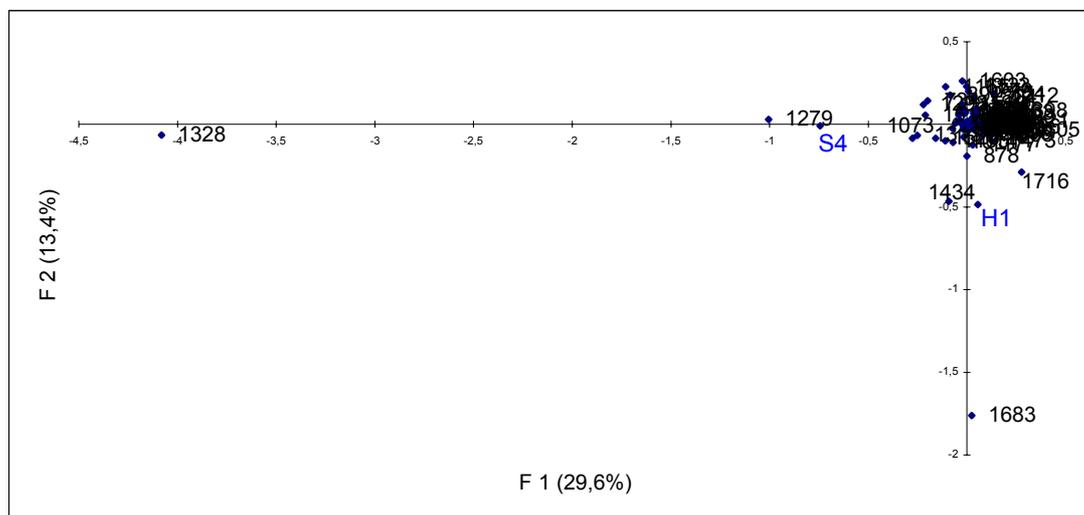


Figure 19 : plan 1/2 de l'analyse factorielle des correspondances (AFC) effectuée à partir des fréquences de citation des 72 zones odorantes dans les 18 vins. Les zones odorantes sont ici caractérisées par leurs ILR moyens.

Cette carte apporte une première information très précise : deux vins, S4 (Sauvignon) et H1 (Chenin), tous deux reconnus comme de mauvais exemples de vins de Chardonnay, se différencient nettement du reste de l'échantillonnage. La singularité de ces deux vins réside dans la détection de zones odorantes qui leur sont totalement ou partiellement apparentées. Le vin S4 est très clairement représenté sur l'axe 1 et associé à la zone 1279 et, plus encore, à la zone 1328 qui lui est strictement spécifique. Dans le vin S4, la zone 1279 est décrite par des termes très hétérogènes (caramel, miel, transpiration, fromage, lait caillé) tandis que la zone 1328 est décrite unanimement comme sucre brûlé et caramel. Le vin H1, représenté sur l'axe 2, semble associé aux zones 1716, 1434 et 1683. Seule la zone 1683, décrite par les termes gâteau, menthe et floral, lui est indiscutablement spécifique.

L'autre information tirée de la figure 19 est que la grande majorité des autres zones odorantes présentent des fréquences qui ne permettent pas de discriminer les vins au point que les individus vins et les individus zones odorantes se trouvent regroupés au centre de la carte. Ces constatations sont confirmées par le test du χ^2 ($\alpha = 10\%$) appliqué zone par zone (ddl = 17). Seules les zones dont la valeur du χ^2

est significative sur l'ensemble des 18 vins peuvent être considérées comme discriminantes. Le niveau de significativité de chaque valeur de χ^2 est présenté dans le tableau 22. Ces résultats apportent des précisions par rapport à la figure 19. Comme nous pouvions nous en douter, le nombre de zones discriminantes est très limité. Seules 10 zones sur 72 ont des valeurs de χ^2 significatives. Les zones 1279, 1328 et 1683 y figurent évidemment. Différentes raisons, liées à la méthode d'analyse olfactométrique elle-même et aux règles de traitement des données, peuvent concourir à expliquer ces résultats. La méthode des fréquences a comme inconvénient de générer des zones dites saturées au niveau desquelles la totalité ou la quasi-totalité des sujets ont repéré un stimulus. A saturation, toute hiérarchisation devient évidemment impossible. Le tableau 22 montre que ces zones saturées constituent, dans la plupart des cas, un dénominateur commun à tous les vins. Le nombre de zones saturées ou quasi-saturées dans tous les vins est de 14, soit 19% des zones odorantes d'intérêt. La présence de zones odorantes saturées peut traduire l'existence de zones odorantes liées à des composés dont les odeurs sont perçues par la presque totalité des sujets et rencontrés dans tous les vins, quelles que soient leurs origines. Dans tous les cas, elles limitent la capacité à discriminer les vins. Dans une étude précédente du même type, le pourcentage de zone saturée était de 17% (Le Fur *et al.*, 2003). Néanmoins, dans la plupart des études antérieures la proportion de zones saturées communes à tous les échantillons était nettement plus faible (Le Guen, 2000 ; Priser, 1997).

Le risque de travailler avec un groupe restreint dont les sensibilités sont, à la fois, uniformes et élevées, serait de voir augmenter le nombre de zones saturées et, au-delà, de gommer les différences entre produits. Mais rappelons que la sensibilité des sujets est un critère que nous n'avons pas directement pris en compte lors des épreuves de sélection. A ce titre, Pollien *et al.* (1997) préconisaient le recours à un jury dont les performances suivent une distribution gaussienne. Dans notre cas, considérant que le nombre moyen d'odeurs détectées par analyse reflétait la sensibilité olfactive du sujet, nous avons représenté, pour notre panel, la distribution des moyennes (figure 20). Le calcul du coefficient de Shapiro-Wilk (0,85 ; $p < 0,01$) confirme la représentation donnée en figure 20 et indique, de toute évidence, que la distribution n'est pas gaussienne. Dix sujets sur 17 génèrent, en moyenne, entre 30 et 40 évènements par analyse. Les fréquences de détection que nous obtenons sont

insuffisamment diversifiées dans la partie gauche de la distribution. La présence excessive de zones saturées n'est donc pas étonnante.

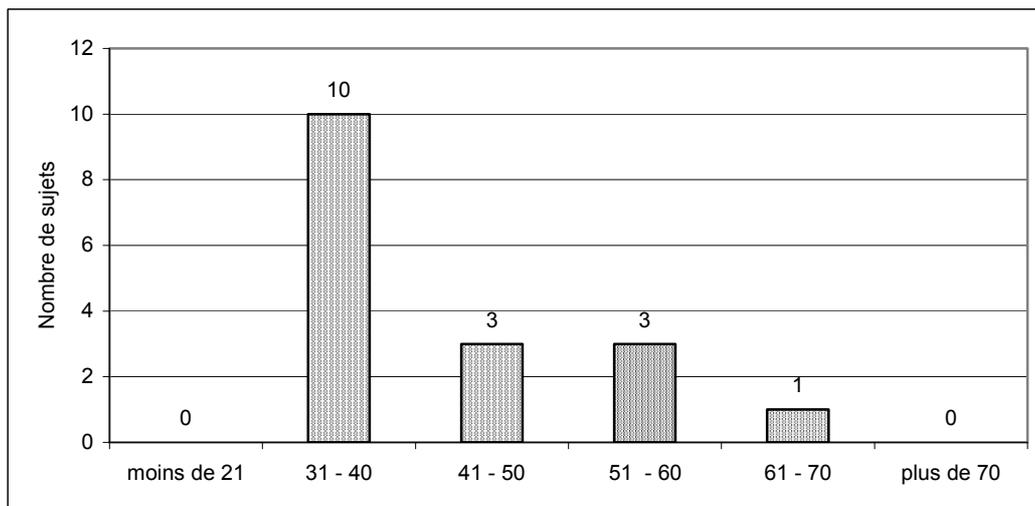


Figure 20 : distribution des moyennes du nombre d'évènements d'odeur détecté par sujet et par analyse

Le mode de traitement peut également être à l'origine des zones saturées. Nous avons tenu à respecter les mêmes règles de traitement pour l'ensemble des vins dans le but de pouvoir comparer de façon statistique les fréquences entre elles. Ce faisant, certaines zones odorantes délimitées dans certains vins ont été volontairement élargie, voire fusionnées, pour permettre cette comparaison. Une telle disposition a conduit à rassembler des évènements d'odeur et à gommer les différences entre produits. Si tel a été le cas, c'est en raison des difficultés rencontrées lors de la délimitation de certaines zones odorantes. Ce constat est à rapprocher des nombreuses co-élutions suspectées. Les résultats de l'analyse olfactométrique sont donc directement dépendants des conditions d'analyse chromatographiques. La nature de la colonne capillaire, sa longueur, l'épaisseur de la phase stationnaire sont des critères déterminants pour améliorer la résolution. Soulignons enfin que l'extraction, suivie d'une concentration de l'extrait avant analyse, constitue un facteur aggravant de nivellement entre produits. A ce sujet, le facteur de concentration doit être adapté à la sensibilité du panel. Un extrait trop concentré risque d'engendrer un nombre anormalement élevé de zones saturées. Pollien *et al.* (1997) ont adapté le volume d'espace de tête échantillonné pour n'avoir que 10 et 30 détections par analyse, ce qui est nettement inférieur au nombre de détections obtenu pour nos sujets.

Pour autant, nous avons poursuivi l'exploitation des résultats contenus dans le tableau 22. Le test du χ^2 a mis en évidence 10 zones dont les fréquences permettaient de différencier significativement les 18 vins. Nous avons choisi d'écarter volontairement les deux zones 1328 et 1683 dont la spécificité vis-à-vis des vins S4 et H1 a été respectivement démontrée. Afin de visualiser les autres différences entre les vins, les fréquences des huit zones restantes ont été traitées par une nouvelle AFC. Le plan factoriel 1/2 de cette analyse explique 50% de l'information et est présenté en figure 21.

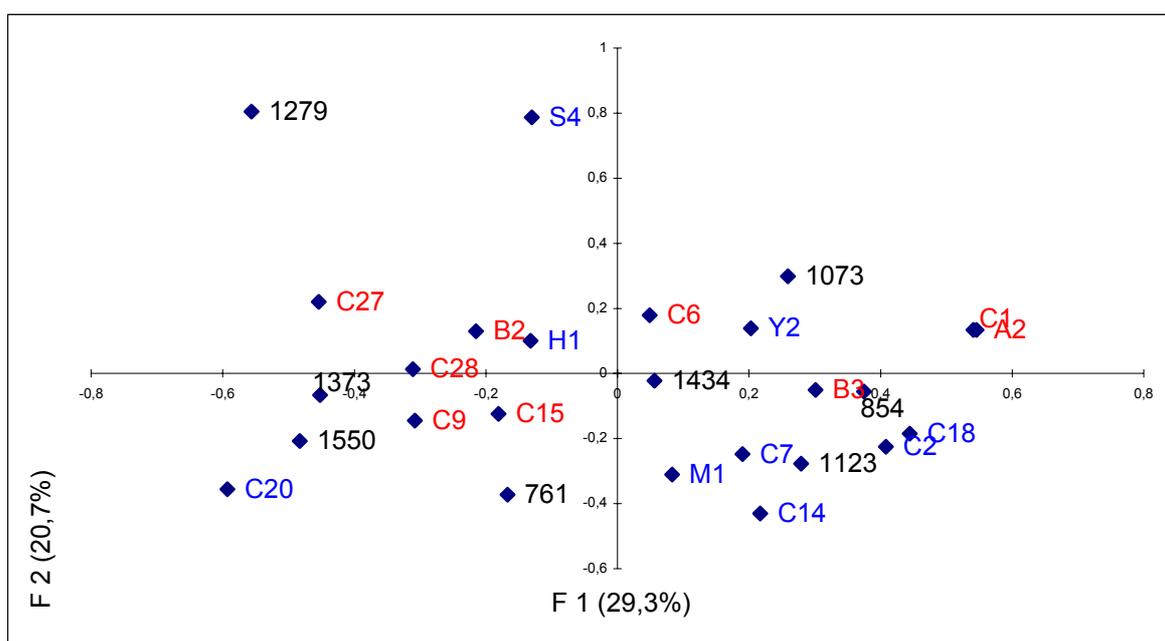


Figure 21 : plan factoriel 1/2 de l'AFC réalisée sur les 18 vins et sur les 8 zones odorantes discriminantes et non spécifiques. Les codes en rouge indiquent les vins jugés comme de bons exemples de vin de Chardonnay.

A l'exception du vin S4 (Sauvignon), tous les vins sont représentés le long de l'axe 1. Cet axe oppose les vins C1, A2, C18, C2, B3, C7, C14, Y2, M1 et C6 placés du côté positif de l'axe 1, aux vins C20, C27, C28 et C9, B2, C15 et H1 situés du côté négatif. L'axe 2 est expliqué principalement par le vin S4 dont les zones les plus proches sont 1279 et 1073. La première a déjà été associée à ce vin dans l'AFC précédente. En revanche, la seconde, à peine visible dans l'analyse précédente, est maintenant associée aux vins S4, C6 et Y2. Cette zone, décrite par les termes pipi de chat et buis, présente son maximum de fréquence de détection pour le vin S4 (Sauvignon) et pourrait contenir un composé responsable en partie de l'arôme de ce vin. En effet, Darriet *et al.* (1991) ont été les premiers à signaler la présence de zones odorantes à forte odeur de buis dans les vins issus de ce cépage. Les

composés responsables de ces zones odorantes ont été identifiés ultérieurement comme étant des thiols volatils (Darriet et al., 1995 ; Tominaga et al., 1996). La position singulière du vin S4 vient confirmer les résultats obtenus lors du jugement apporté par les experts sur l'appartenance à l'espace sensoriel propre aux vins de Chardonnay. Le vin S4 en était significativement exclu. Ce résultat avait ensuite été rejoint par celui des novices lors de la tâche de tri non verbal. Il en est de même pour le vin H1, qui, bien que mal représenté sur la seconde AFC, était isolé du reste des vins par la seule présence de la zone 1683 (figure 19). A ces deux exceptions près, les fréquences obtenues pour les 8 zones étudiées montrent que la discrimination qu'elles opèrent n'est pas clairement fondée sur l'appartenance des échantillons aux bons ou aux mauvais exemples de vins de Chardonnay.

Une classification hiérarchique ascendante a été réalisée sur les coordonnées des 5 premiers axes de l'AFC correspondant à 89% de l'information. Le résultat de cette analyse est donné en figure 22.

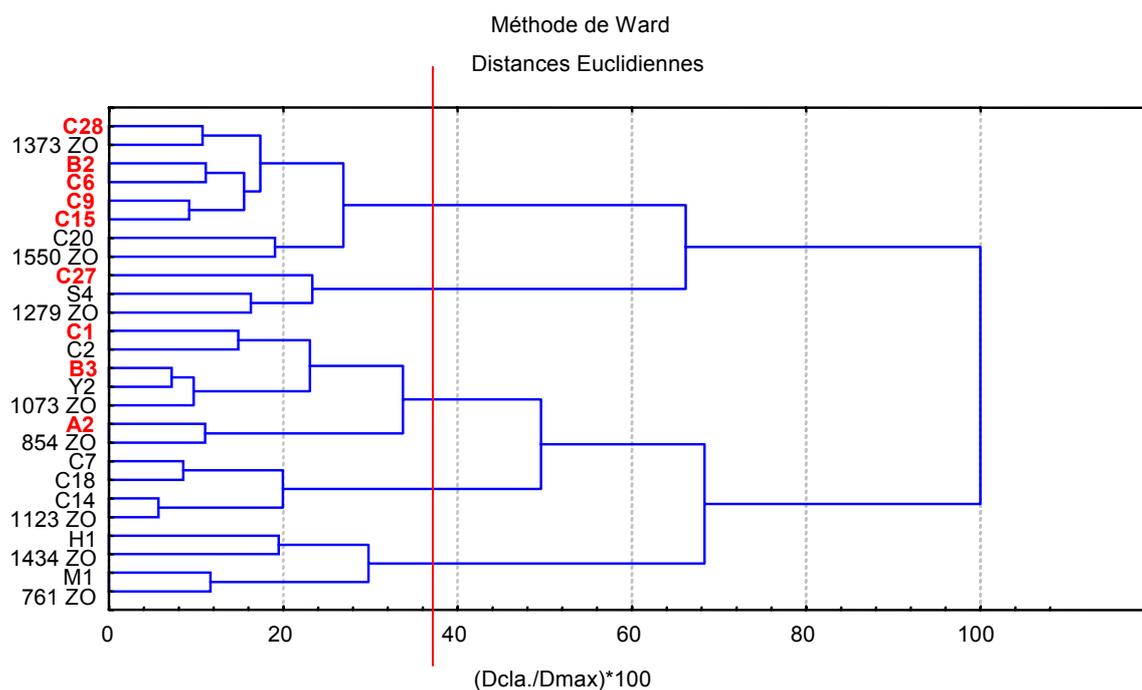


Figure 22 : Classification hiérarchique ascendante sur les coordonnées des 5 premiers axes de l'AFC (18 vins et 8 zones odorantes). Les bons exemples de Chardonnay sont indiqués en rouge. $(D_{cla.}/D_{max}) \cdot 100 =$ pourcentage d'information perdue à chaque niveau de regroupement.

Cette analyse permet de visualiser les groupes d'échantillons. Dans le détail, le premier groupe est constitué de six vins dont cinq sont des bons exemples (C28, B2, C6, C9 et C15). Ce groupe est collectivement associé aux zones 1550 (floral,

violette) et 1373 (bourgeon de cassis, pipi de chat et végétal). Ces deux zones pourraient être intéressantes pour expliquer, même partiellement, le niveau de représentativité des vins vis-à-vis du concept étudié. A cet égard, il semble même que les bons exemples aient une parenté avec le vin S4. Les zones 1373, 1550, voire 1279, pourraient y contribuer. A l'opposé, deux groupes sont formés exclusivement de mauvais exemples (C7, C18, C14 d'une part, H1 et M1 d'autre part). Les trois vins issus du cépage Chardonnay qui s'y trouvent sont étroitement associés à la zone 1123 décrite comme gaz, gasoil et transpiration. L'hypothèse d'un défaut, apporté par le composé responsable de la zone en question, qui écarterait ces trois vins de l'espace sensoriel vin de Chardonnay est plausible. Les deux autres vins, M1 (Marsanne) et H1 (Chenin) sont respectivement associés à la zone 761 (fraise, fruit rouge, et plastique), et à la zone 1434 dont les descripteurs dominants présentent un caractère épice (curry, bouillon cube, pain d'épices).

Ce résultat encourageant mais partiel car centré sur les seules zones discriminantes a été complété afin d'établir plus directement les éventuelles relations entre les notes attribuées par les experts en mode orthonasal et les fréquences de détection des 72 zones odorantes. Les données brutes sont contenues dans deux matrices : la matrice 18 x 28 (18 vins, 28 experts) relative aux notes de typicité (variables dépendantes) et la matrice 18 x 72 (18 vins, 72 zones odorantes) présentée dans le tableau 22 (variables indépendantes). La régression linéaire multiple classique ne permet de prédire qu'une seule variable dépendante à la fois et est, de plus, sensible à la multicolinéarité des variables indépendantes. Par conséquent, nous nous sommes tournés vers un autre type de régression : la régression PLS (*Partial Least Squares*). Cette méthode d'analyse a été créée dans le domaine des sciences sociales et de la chimiométrie. Elle est actuellement de plus en plus utilisée en analyse sensorielle pour mettre, notamment, en relation des données d'origine sensorielle et instrumentale (Noble et Ebeler, 2002 ; Abdi, 2003). La raison principale de son succès réside dans le fait qu'elle combine de façon efficace l'analyse statistique descriptive (réduction de dimensions) et la modélisation (régression). La régression PLS permet de prédire un ensemble de variables dépendantes par un nombre même important de variables indépendantes, même quand elles sont multicolinéaires. Cette méthode est donc bien adaptée à notre jeu de données. La fiabilité du modèle obtenu a été testée par validation croisée.

Une première analyse nous a permis de confirmer, une fois de plus, la différence très marquée entre S4 et les 17 autres vins (figure 23). Les données relatives à ce vin ont été éliminées des traitements ultérieurs.

La deuxième régression PLS a donc été réalisée sur 17 vins. L'élimination de S4 nous a également conduit à écarter la zone 1328 qui lui était spécifique. La zone 1350, dont les fréquences obtenues dans les 18 vins étaient identiques (tableau 22), a également été écartée. Ces deux zones sont, en effet, des variables à variance nulle. Il nous restait donc 17 vins et 70 zones odorantes.

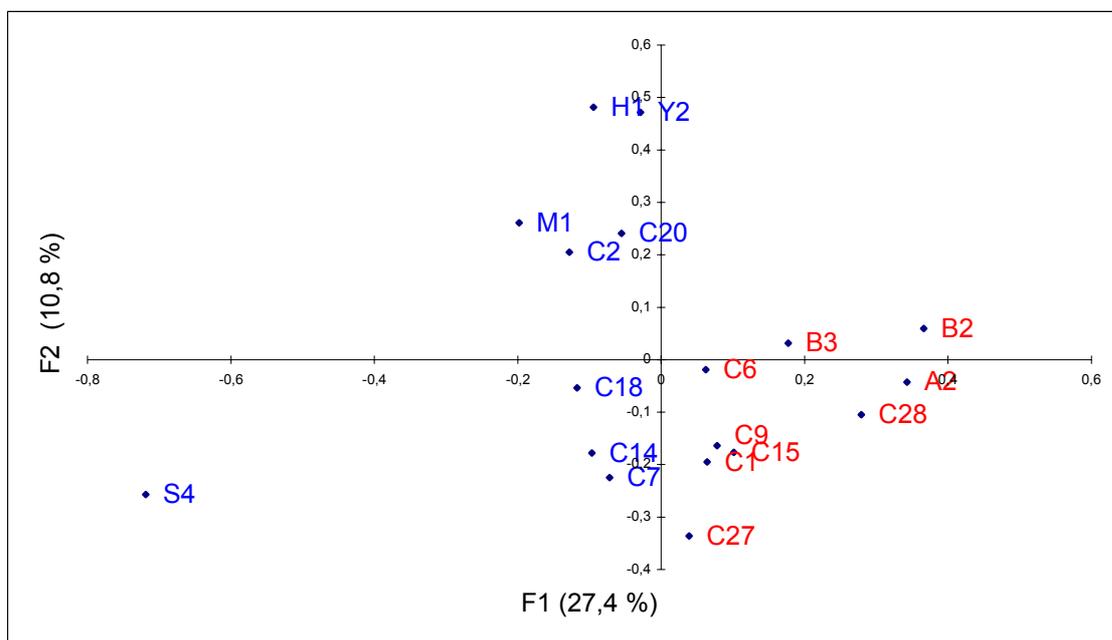


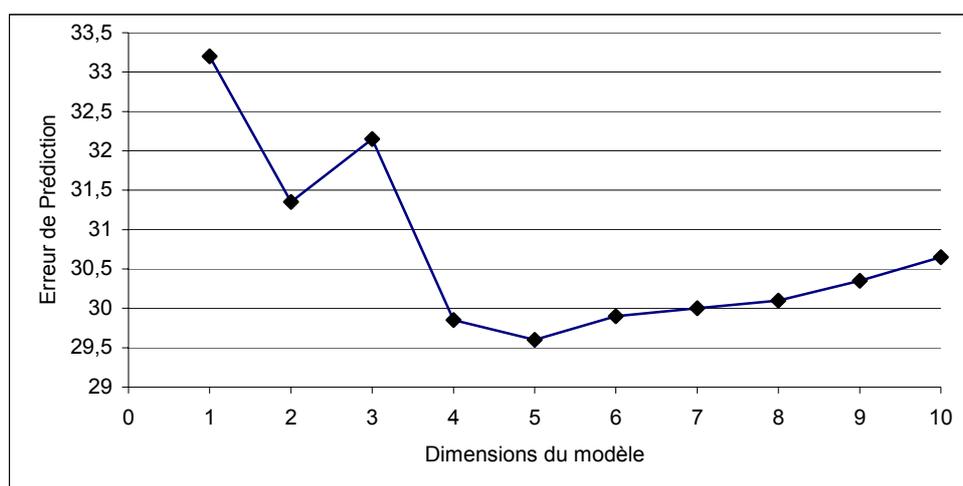
Figure 23 : Carte des 18 vins issue de la régression PLS faite sur l'ensemble des données. Les bons exemples de vin de Chardonnay sont indiqués en rouge

Comme nous l'avons montré dans le premier chapitre, les experts avaient une façon très personnelle d'attribuer une note sur l'échelle de notation et d'utiliser l'amplitude de l'échelle. Pour s'affranchir de cette variabilité, les notes de chaque expert ont été soumises à un centrage et à une réduction. Cette manipulation des données nous a permis de gommer les différences entre experts et de leur donner, *a priori*, le même poids, quelle que soit l'amplitude de l'échelle utilisée. Les notes standardisées ont ensuite été ordonnées de la plus petite à la plus grande, pour chacun des produits. La première colonne correspond donc à la plus petite des notes standardisées, la deuxième colonne à la note suivante et ainsi de suite. Chaque ligne (vin) contient alors toute la distribution des notes standardisées de la plus petite à la

plus grande. Au lieu d'utiliser la moyenne des notes, cette manipulation présente l'avantage d'étudier l'ensemble des notes et leur variabilité. En revanche, en réordonnant les notes individuelles par ordre croissant, cette redistribution a l'inconvénient de mixer l'information sur l'identité des experts à l'origine des notes, ce qui, dans notre cas a peu d'importance dans la mesure où ce sont les vins, et non les experts, qui nous intéressent. Sur le modèle obtenu, une validation croisée a été réalisée. Elle consiste à enlever à tour de rôle une des observations du jeu de données et essayer de la prédire avec le modèle. Les erreurs de prédiction sont cumulées et présentées pour chaque solution dans un graphique comme celui de la figure 24. Cette figure montre un minimum d'erreur de prédiction, pour une configuration à 5 dimensions. Dans ce cas, le modèle de PLS obtenu montre que 92,4% de la variance du tableau de notes de typicité sont expliqués par 40,3% de la variance du tableau des fréquences des zones odorantes. Cela indique que les fréquences de détection des zones odorantes contiennent de l'information sur le niveau de typicité des vins.

Figure 24 : Résultat de la validation croisée de la deuxième régression PLS.

Les cartes obtenues respectivement pour les vins comme pour les zones odorantes et les experts sont présentées dans les figures 25 (a et b), 26 (a et b) et 27



(a et b) pour les plans 1/2, 1/3 et 1/4 respectivement. L'axe 5 étant très peu explicatif, le plan 1/5 n'a pas été représenté.

L'interprétation conjointe des différents plans de la carte des vins et de celle des zones odorantes et des experts fournit des informations sur les zones odorantes les mieux associées aux vins reconnus comme les meilleurs exemples de vins de

Chardonnay. Quel que soit le plan considéré, les notes des experts sont toujours placées du côté positif de l'axe 1 indiquant la direction des vins les plus typiques. Sur le plan 1/2, les notes des experts très regroupées sont l'expression de leur consensus. En revanche, sur les deux autres plans, les mêmes notes, à l'exception des deux notes extrêmes n01 et n28, sont davantage étalées selon l'axe vertical. Cela traduit tantôt un désaccord ponctuel (c'est le cas pour le vin C20), tantôt un consensus (c'est le cas pour le vin M1) (figures 25a et 25b). En effet, les notes maximales attribuées au vin C20 sont parmi les plus élevées comme l'indiquent la position du vin et celles des notes n25, n26 et n27 alors que les notes minimales sont parmi les plus faibles ce qui implique une forte amplitude des notes donc un fort désaccord. Inversement, pour le vin M1, les notes minimales sont élevées et les notes maximales sont faibles. La valeur des notes et leur faible amplitude témoignent d'un jugement homogène sur le fait que le vin M1 (Marsanne) est considéré comme un mauvais exemple de vin de Chardonnay.

L'examen du plan 1/2 (figures 25a et 25b) qui représente 81,9% de la variance totale montre que l'axe 1 explique, à lui seul, 71,2% de l'information tandis que l'axe 2 n'apporte que 10,7% de l'information. La figure 25a montre que les 9 vins reconnus comme de bons exemples de Chardonnay sont situés dans la partie positive de l'axe 1. Ils sont opposés aux 8 vins reconnus comme de mauvais exemples, situés dans la partie négative. D'après la figure 25b, les zones les mieux associées aux bons exemples sont les zones 941, 1026, 912 et 1489. L'axe 2 oppose les vins C6 et C1 d'une part aux vins A2 et M1 d'autre part. Une interprétation radicale de l'axe 2 montre qu'il oppose la zone 844 aux zones 1405 et 1009. Toutefois, toute interprétation relative à l'axe 2 doit être considérée avec prudence compte tenu de la faible variance expliquée par cet axe.

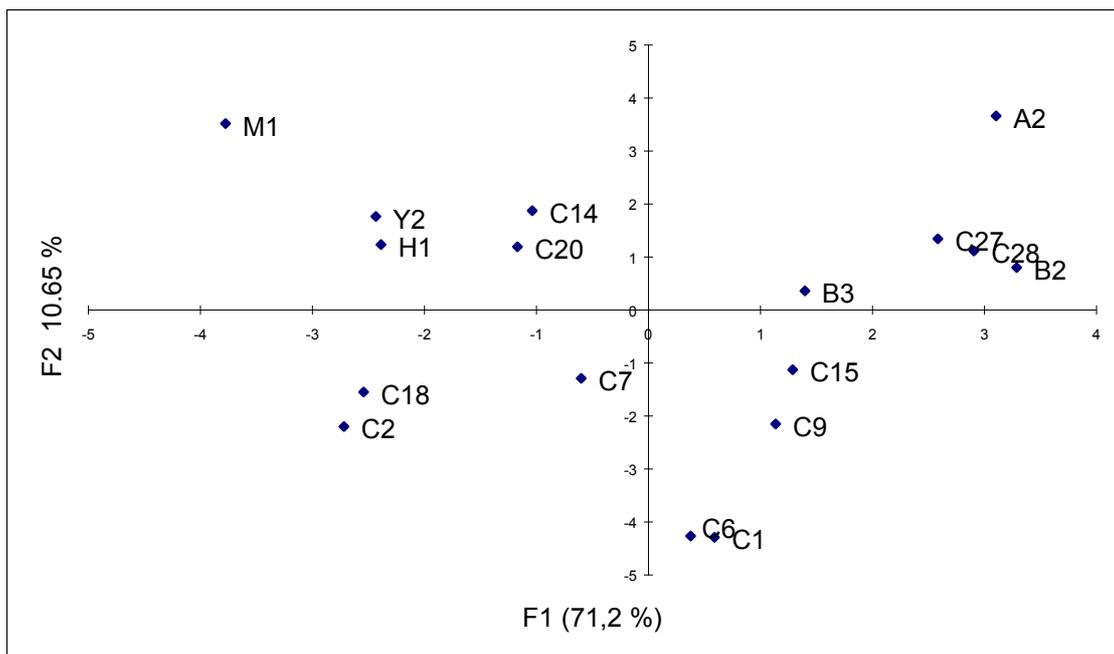


Figure 25a : Plan 1/2 de la carte des vins issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes. Les codes en rouge indiquent les vins jugés comme de bons exemples de vin de Chardonnay.

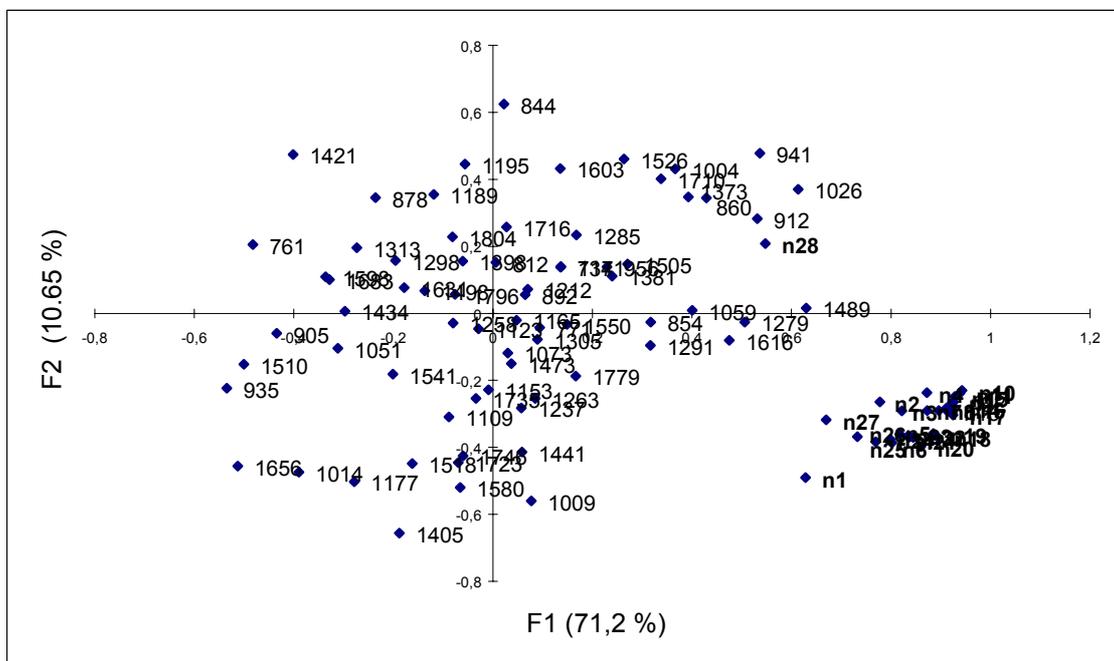


Figure 25b : Plan 1/2 de la carte des fréquences de citation et des notes d'experts issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes

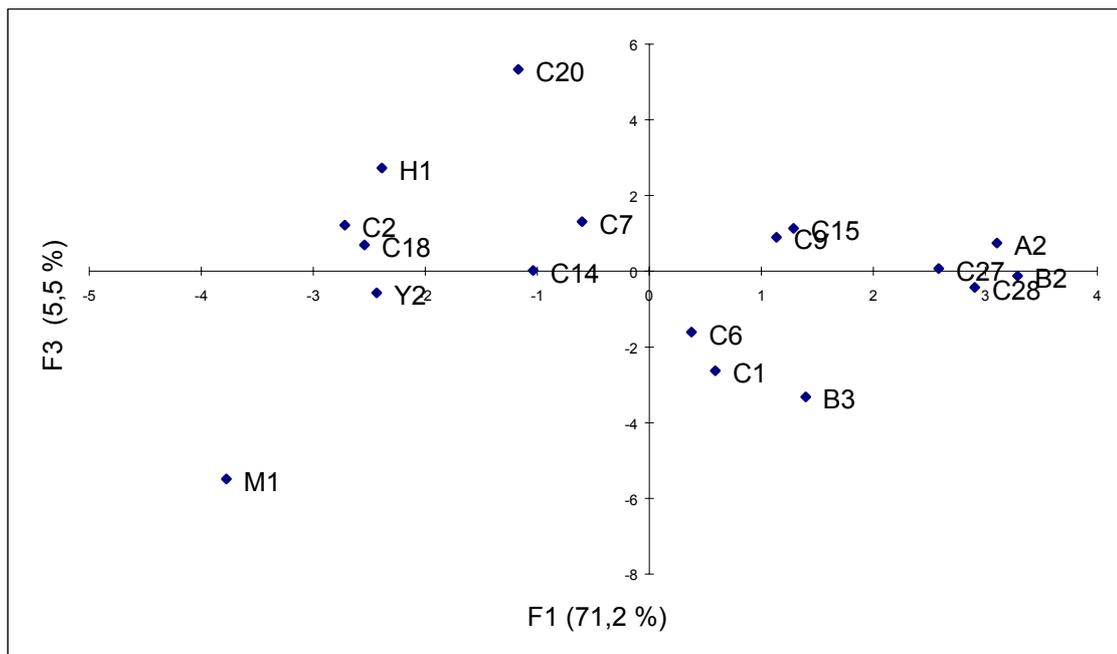


Figure 26a : Plan 1/3 de la carte des vins issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes. Les codes en rouge indiquent les vins jugés comme de bons exemples de vin de Chardonnay.

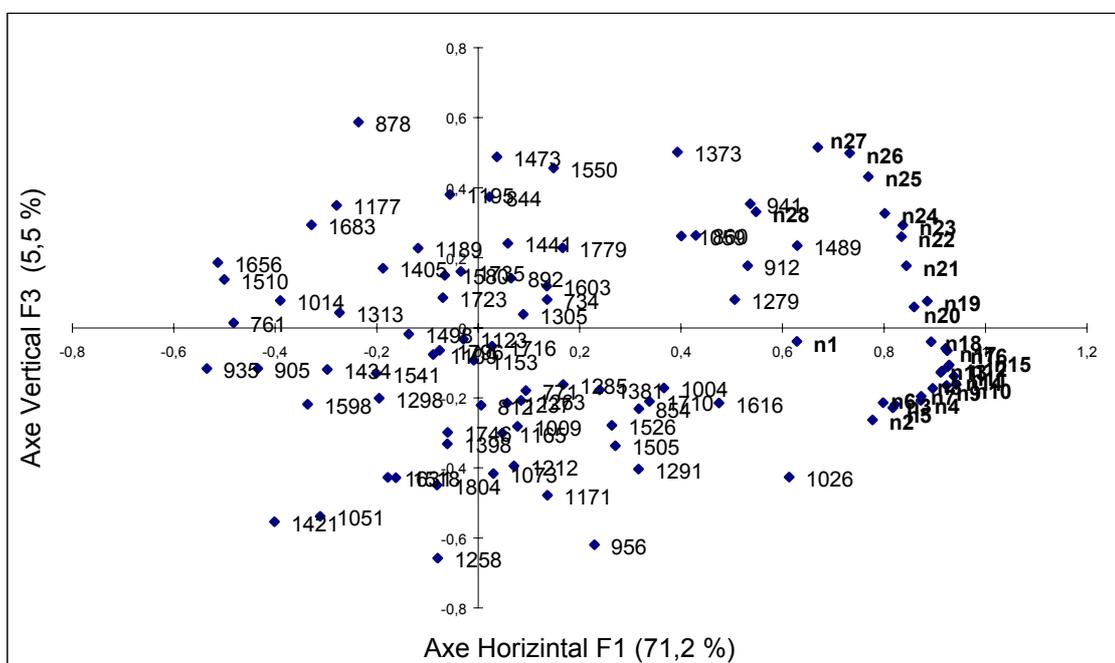


Figure 26b : Plan 1/3 de la carte des fréquences de citation et des notes d'experts issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes

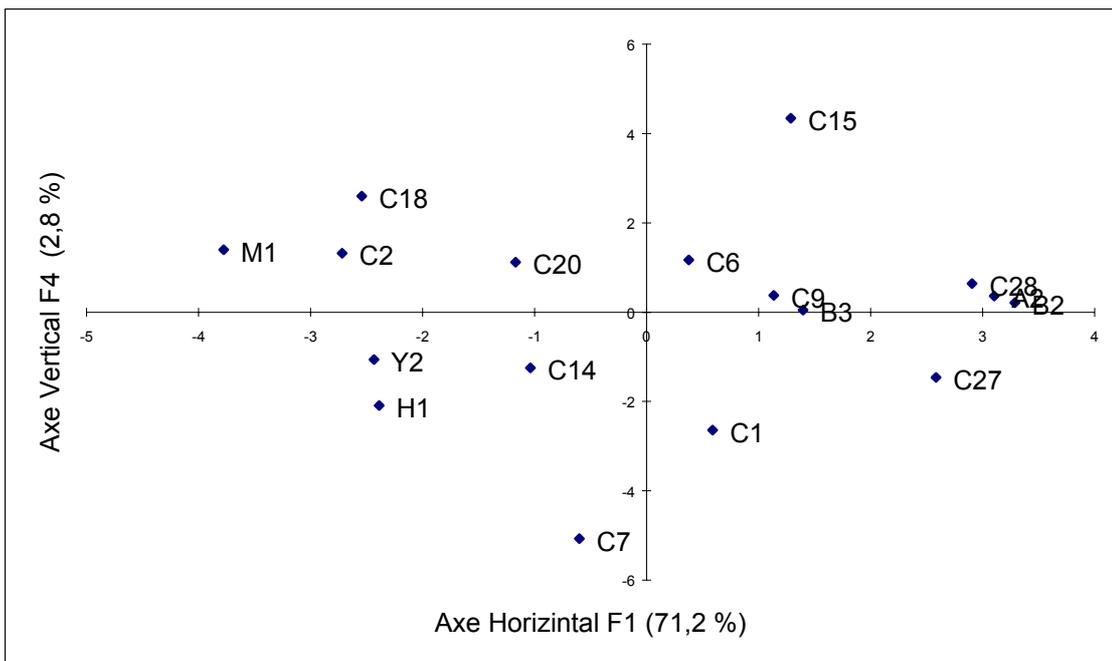


Figure 27a : Plan 1/4 de la carte des vins issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes. Les codes en rouge indiquent les vins jugés comme de bons exemples de vin de Chardonnay.

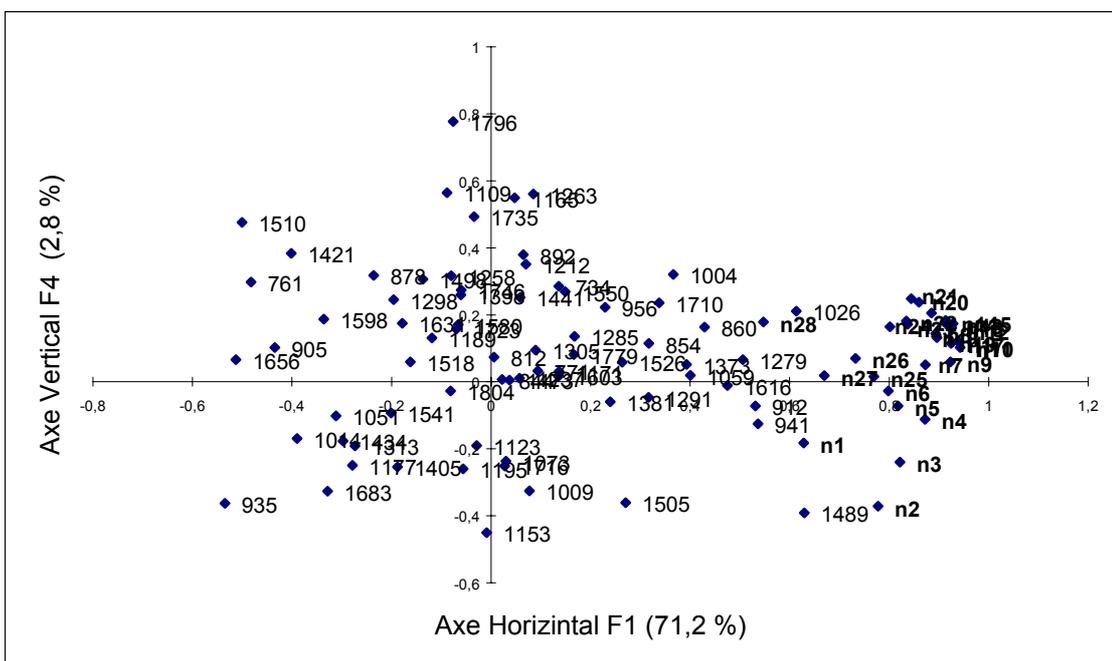


Figure 27b : Plan 1/4 de la carte des fréquences de citation et des notes d'experts issue de la régression PLS faite sur les données de 17 vins et de 70 zones odorantes

Concernant le clivage entre, d'une part les zones odorantes dont les fréquences sont les mieux associées aux notes relatives aux bons exemples de vins de Chardonnay et, d'autre part les zones odorantes qui correspondent à la configuration opposée, l'essentiel de l'information se trouve en figure 25b. Cependant, compte tenu du grand nombre de zones odorantes, la carte s'avère très difficile à déchiffrer. Par conséquent, nous avons préféré regarder directement les modèles de régression où les valeurs du coefficient renseignent sur la relation entre note et fréquence. De plus, ces modèles présentent l'avantage de prendre en compte les cinq dimensions à la fois. Comme il y a 28 notes par vin, l'analyse fournit 28 combinaisons linéaires avec 70 coefficients propres aux 70 zones odorantes conservées. Rappelons que les notes standardisées ont été ordonnées de la plus petite à la plus grande. Les notes médianes sont donc placées aux quatorzième et quinzième rangs. Arbitrairement, nous avons choisi d'utiliser le modèle fourni pour prédire la quatorzième note. Dans le détail, tous les coefficients de ce modèle sont représentés dans la figure 28.

D'après le modèle, un grand nombre de zones odorantes ont un impact sur la note de typicité. Cela suggère déjà que la typicité des vins de Chardonnay n'est pas définie par un groupe restreint de composés, mais par une combinaison assez complexe.

Néanmoins les zones odorantes qui contribuent le plus à un bon niveau de typicité des vins sont les zones 1279, 1263, 1489, 1735, 1616, 1026, 1059, 1009 et 1291. Elles présentent un fort coefficient positif. A contrario, les zones odorantes 761, 1421, 844, 1195, 935, 1313, 1189 et 1683 semblent caractériser les vins jugés comme de mauvais exemples du fait de leur fort coefficient négatif.

Si l'on compare les résultats obtenus grâce à la régression PLS avec ceux suggérés par l'AFC, nous pouvons observer des différences assez importantes. La zone 1297 qui selon la PLS serait la mieux associée aux bons exemples ne l'a pas été dans l'AFC. Par ailleurs, cette zone odorante a un faible effectifs et la description associée à cette zone pour le vin C27 (pain grillé, biscuit, cacahuète) diffère de celle donnée pour S4 (fromage, lait caillé, miel, transpiration et pomme de terre).

Le reste de zones affectées d'un coefficient positif ont été préalablement jugées non discriminantes par un test de χ^2 . A l'inverse, les zones 1550 et 1373 associées à 5 vins représentatifs du Chardonnay par l'AFC, n'ont que des coefficients intermédiaires sur le modèle de la PLS.

La zone 1123, clairement associée aux mauvais exemples par l'AFC, n'a qu'un poids très faible dans le modèle de la PLS, même s'il est négatif. En revanche, les zones 761 et 1683 sont communes aux deux analyses et leur effet négatif sur la typicité des vins de Chardonnay semble confirmé. Les autres zones à coefficient négatif ont été préalablement jugées non discriminantes par un test de χ^2 .

Le manque de concordance entre les deux analyses réalisées sur les valeurs de fréquence de détection doit nous conduire à considérer l'analyse olfactométrique pour ce qu'elle est. Ce n'est qu'une étape qui présente l'énorme avantage de focaliser l'attention sur un nombre donné de zones odorantes qu'il conviendra ultérieurement d'étudier.

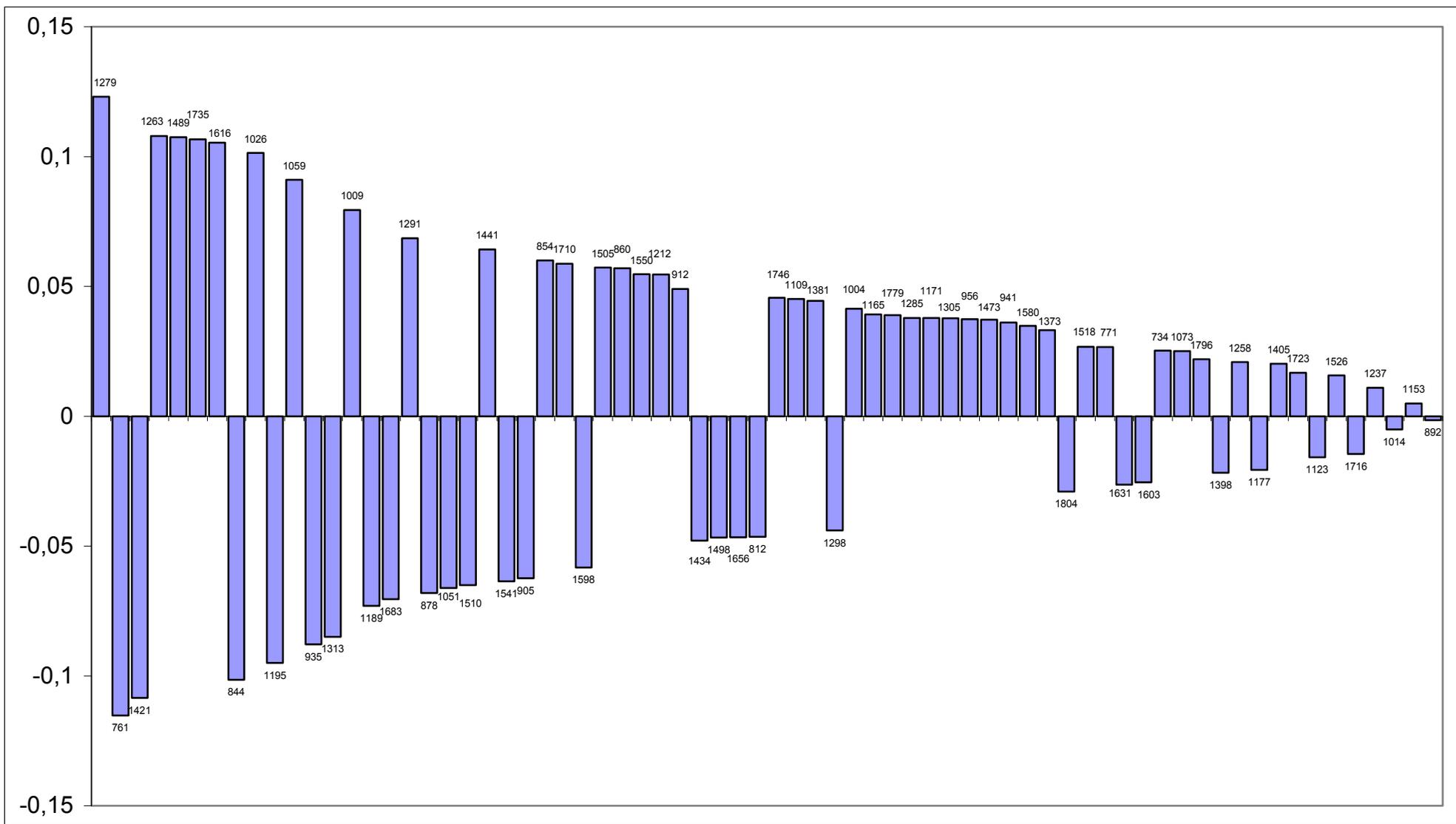


Figure 28 : valeurs des coefficients de régression de chaque variable indépendante (70 zones odorantes) dans le modèle de prédiction de la note n14 à 5 dimensions

3.1.3. Les résultats du traitement automatique.

Bien que l'étape de traitement automatique des données olfactométriques ne contribue pas à la cohérence de notre démarche analytique, nous avons jugé important, d'un point de vue méthodologique, de comparer les résultats du traitement habituel réalisé manuellement, considérés comme notre référence, avec ceux du traitement assuré par le système d'exploitation. La volonté de réaliser cette comparaison tenait surtout à la durée du traitement manuel. Il a nécessité cinq mois de travail. Or, il était probable que le traitement automatique nous permette d'écourter cette étape. La question était alors de savoir si le gain de temps serait ou non contrebalancé par une perte ou une distorsion de l'information. Telle était la raison de cette étude. Par conséquent, nous nous sommes servis du jeu de données obtenues à partir de notre étude olfactométrique pour valider les résultats du traitement automatique. Nous savions que la validation serait d'autant plus robuste qu'elle se ferait sur un ensemble de données dont l'ampleur n'avait jamais été égalée jusqu'à présent.

Comme nous l'avons dit précédemment, deux versions du traitement informatique ont été considérées : avec ou sans facteur sémantique.

Il se trouve qu'à l'origine de l'analyse olfactométrique, l'alternative au traitement manuel n'avait pas été envisagée. En conséquence, les descripteurs générés par les sujets avaient été saisis tels qu'ils étaient énoncés. Cela explique la raison pour laquelle la partie sémantique des données a dû être profondément harmonisée et nettoyée avant tout traitement automatique : suppression des doubles descriptions afin d'éliminer toute ponctuation, corrections des fautes d'orthographe et de frappe, harmonisation (singulier, masculin, nom commun, label « ? »), et simplification et synonymie vraie.

Dans le cas où le traitement automatique serait adopté, cette étape d'harmonisation et de nettoyage du vocabulaire doit se faire simultanément à la saisie. Pour simplifier cette tâche, parmi les consignes données aux sujets, il devra leur être conseillé de ne donner qu'un descripteur par évènement d'odeur.

Ainsi, le contenu sémantique de 2252 événements d'odeur (soit 17,2% d'entre eux) a été retravaillé sans que pratiquement aucune interprétation n'ait été opérée. A l'issue de cette étape, le vocabulaire utilisé par les sujets a été ramené à une liste de 527 termes différents.

a) Les résultats obtenus avec la version sans sémantique

Cette version du logiciel s'appuie uniquement sur les valeurs d'ILR des événements d'odeur. Elle ne prend pas en compte les descripteurs générés par les sujets. Le seul critère déterminant est la taille de fenêtre dont la valeur conditionne le nombre, et par conséquent la fréquence, de chaque zone odorante. Une valeur trop faible induit un nombre important de zones odorantes. A contrario, une taille de fenêtre trop élevée peut conduire à la création de zones très larges avec pour conséquence la perte d'un grand nombre d'événements d'odeur ne pouvant être attirés, en raison de leurs ILR, par des événements fictifs en nombre insuffisant. Afin de choisir la taille de fenêtre la plus appropriée, nous avons pris comme référence le tableau de contingence obtenu lors traitement manuel où étaient conservées les zones considérées comme du bruit de fond (147 zones odorantes). Nous avons ensuite réalisé le traitement informatique pour 10 tailles de fenêtre allant de 3 à 21 (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19 et 21). Nous avons ainsi obtenu 10 tableaux de contingence. Afin de déterminer celui qui se rapproche le plus du tableau obtenu par le traitement manuel, le coefficient RV (Lavit, 1988) a été calculé en comparant les tableaux deux à deux. La figure 29 rassemble les valeurs du coefficient RV pour chacune des 10 tailles de fenêtre utilisée.

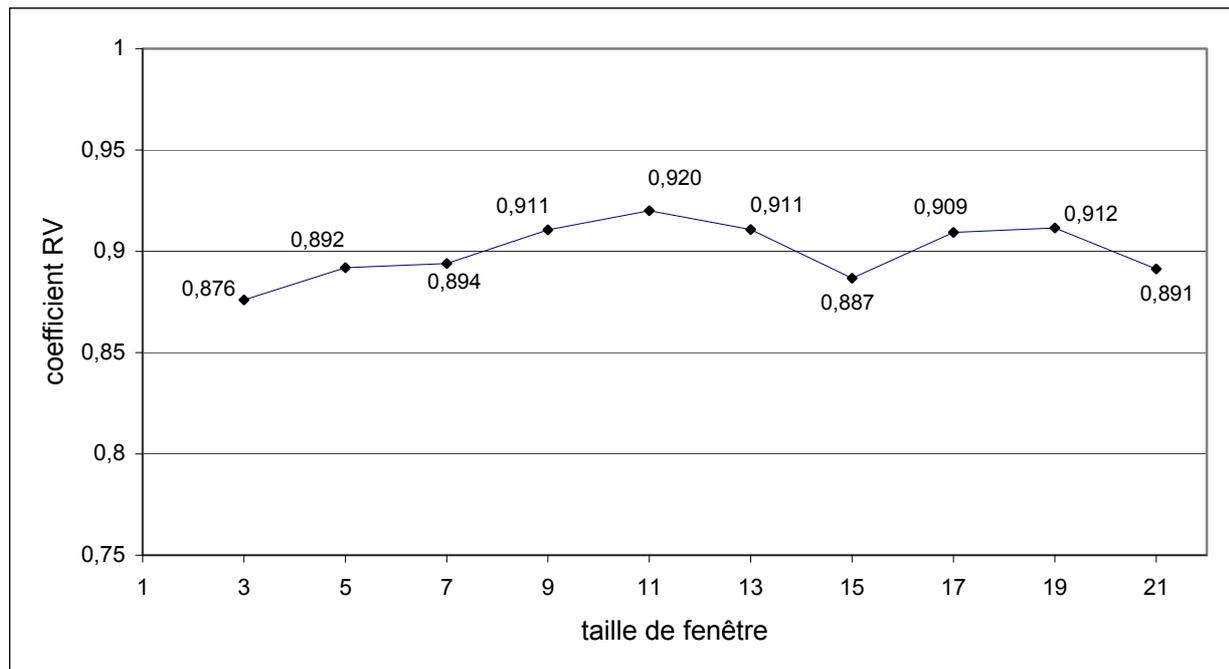


Figure 29 : valeurs du coefficient RV obtenues par comparaison entre le tableau de contingence issu du traitement manuel et chacun des 10 tableaux issus du traitement automatique sans sémantique.

Nous pouvons constater que l'amplitude des valeurs de RV est très limitée (de 0,876 à 0,920). Les valeurs optimales sont rencontrées pour les fenêtres de taille 11 et 19. Afin d'établir un choix entre ces deux conditions de traitement automatique, nous avons eu recours à d'autres critères : le nombre de zones odorantes, le pourcentage d'évènements d'odeur perdus.

Le traitement manuel a permis d'individualiser 147 zones odorantes. Le traitement automatique pratiqué avec une fenêtre de 11 n'en a généré que 111. Celui dont la taille de fenêtre était de 19 n'en a généré, très logiquement, que 64. Une valeur de fenêtre de 19 semble donc produire une segmentation de zones trop grossière. Afin d'évaluer la perte d'information relative à ces deux conditions de traitements, nous avons calculé le nombre d'évènements perdus. Rappelons que le nombre maximum de détections par zone est égal au nombre maximum de sujets, soit 17. Quand un même sujet détecte deux évènements ou plus dans une même zone odorante, seul le premier est comptabilisé dans le calcul de la fréquence. Les autres sont considérés comme des évènements perdus. Pour le traitement manuel, le pourcentage d'évènements perdus est de 3,5%. Pour le traitement automatique, il est respectivement de 5,6% et de 17,8% avec une taille de fenêtre de 11 et de 19. Cela confirme la perte d'information beaucoup plus importante dans le cas d'une

fenêtre de 19. Par conséquent, nous avons choisi comme taille de fenêtre la valeur de 11. Cette valeur sera utilisée lors du traitement avec sémantique afin de déterminer le facteur sémantique le plus approprié.

b) Les résultats obtenus avec la version avec sémantique

Dans le cadre du traitement manuel, la description des événements d'odeur est une aide pour guider l'opérateur dans leur regroupement mais n'est pas le critère principal de décision. Par analogie, dans le traitement automatique, les parts respectives attribuées aux distances entre ILR et aux distances sémantiques dépendent du paramétrage appliqué au système d'exploitation. Ces contributions respectives dépendent des valeurs attribuées à la taille de fenêtre et au facteur sémantique. Celui-ci détermine la valeur de la distance sémantique calculée entre deux descripteurs. Cette distance dépend aussi de la similitude moyenne entre deux termes contenue dans une matrice obtenue grâce au logiciel Matsim. Cette matrice est la moyenne de trois matrices de similitude individuelles élaborées par trois membres du laboratoire.

Pour obtenir ces trois matrices sans que la charge de travail soit trop lourde, la liste de 527 termes différents a été de nouveau réduite en raisonnant sur les fréquences relatives à chaque descripteur. Elles étaient comprises entre 1 et 669. Les termes cités qu'une, deux ou trois fois ont été écartés. Ils ont été convertis en « ? » ou en un terme déjà existant mais plus fréquemment cité. Ainsi, 207 termes ont été écartés pour parvenir à une liste définitive composée de 320 termes. Bien que ce nombre reste encore élevé, il devenait possible à chaque opérateur d'élaborer la matrice de similitude dans un délai raisonnable. La solution idéale aurait été que chacun des 17 membres du panel élabore une matrice individuelle mais, en raison du travail supplémentaire que cela aurait demandé, cette solution n'a pas été retenue.

Dans cette étude, huit valeurs différentes du facteur sémantique ont été testées : 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 40. Plus la valeur est élevée, plus la dimension sémantique acquiert une part importante dans le calcul des distances entre événements d'odeur et événements fictifs. Le traitement automatique a été réalisé pour chacune de ces valeurs. Pour les raisons évoquées précédemment, la taille de fenêtre a été fixée à 11. Pour chaque paramétrage, nous avons obtenu un tableau de

contingence qui a été comparé à celui issu du traitement manuel grâce au calcul du coefficient RV.

Les valeurs du coefficient RV propre à chaque comparaison sont données dans la figure 30.

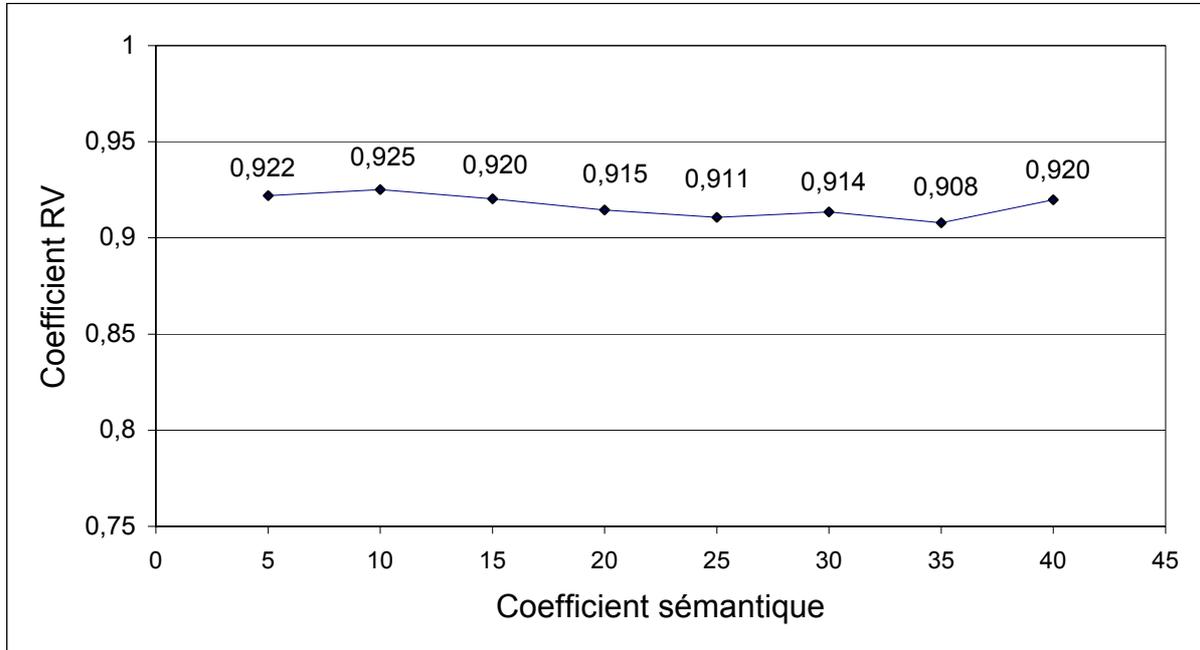


Figure 30 : valeurs du coefficient RV obtenues par comparaison entre le tableau de contingence issu du traitement manuel et chacun des 8 tableaux issus du traitement automatique avec sémantique.

Cette figure montre que l'amplitude du coefficient RV est encore plus faible que dans la figure 29. Il est difficile ici de parler d'optimum.

Ces résultats montrent que, quelle que soit sa valeur, le facteur sémantique n'a pratiquement pas d'impact sur les résultats du traitement automatique.

Dans le but de comparer les deux versions du système d'exploitation, nous avons considéré, dans chacun des cas, la modalité optimale : sans sémantique pour une taille de fenêtre de 11 et avec sémantique pour une taille de fenêtre de 11 et un facteur sémantique de 10. Les valeurs du coefficient RV calculé après comparaison avec le traitement manuel sont respectivement de 0,920 et de 0,925.

Dans le cas où le traitement automatique est appliqué, ce résultat remet en cause l'utilité de la description pour contribuer au regroupement des événements d'odeur en zones odorantes. Néanmoins, quelle que soit la version utilisée, le gain de temps par rapport au traitement manuel est considérable. Dans le cas où la mise en forme des descripteurs est nécessaire, la durée du traitement automatique peut

être estimée à environ 1 mois. Les résultats obtenus avec ce système d'exploitation sont donc très prometteurs.

3.1.4. Les composés odorants identifiés dans les 18 vins.

L'identification des composés volatils s'est bien sûr limitée aux segments du chromatogramme où une zone odorante a été définie. Elle fait exclusivement référence aux zones odorantes mises en évidence par le traitement manuel des données. Rappelons qu'après élimination du bruit de fond, 72 zones odorantes, communes ou non aux 18 vins, ont été mises en évidence. Comparée à d'autres études (van Ruth et Roozen, 1994 ; van Ruth et al., 1995a), la perte d'information liée à l'élimination des 75 zones relatives au bruit de fond, défini pour une fréquence inférieure ou égale à 4 événements par zone dans tous les vins, reste limitée. Nous avons mis en évidence 101 composés parmi lesquels 71 ont été identifiés avec différents niveaux de certitude. Le tableau 23 montre les composés mis en évidence pour chaque zone odorante, qu'ils soient identifiés ou non. Comme le laissait supposer les résultats de l'analyse olfactométrique, beaucoup de co-élutions sont à l'origine des zones odorantes.

La plupart des composés que nous avons identifiés ont déjà été trouvés dans le vin (Maarse *et al.*, 1993). Seuls la 2-hydroxypyran-4-one, le 3-phénylpropanoate d'éthyle, la 6-pentyl- α -pyrone et le 3,4-diméthoxyphénol sont identifiés, à notre connaissance, pour la première fois dans le vin. Parmi les 71 composés identifiés, 46 d'entre eux ont déjà été trouvés dans les vins de Chardonnay, dont 35 à la suite d'une analyse olfactométrique (Moio *et al.*, 1995 ; Lee *et al.*, 2003 ; Buettner, 2004).

Tableau 23 : (1/3): Identification des composés responsables des zones odorantes mises en évidence par GC-O.

| ILR moyen ^a | composé | description zone ^b | Spectre trouvé ^c | confirmation |
|------------------------|--|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 734 | 2-méthylpropan-1-ol ^{coel} | CACAO | Oui | d, e, f, g |
| 761 | 1,1-diéthoxyéthane | FRUITE - PLASTIQUE | Oui | d, e, f, g |
| 771 | propanoate d'éthyle (1) + acide acétique (2) ^{coel} | FRUITE - VINAIGRE | (1)Oui, (2) Oui | (1) d, e, f, g (2) e, f, |
| 812 | 2-méthylpropanoate d'éthyle | FRAISE - FRUIT | Oui | d, e, f, g |
| 844 | 3 et 2-méthylbutan-1-ol | CACAO - FROMAGE | Oui | d, e, f, |
| 854 | 3-hydroxybutan-2-one | CARAMEL - AMANDE - BEURRE | Oui | d, e, f, g |
| 860 | butanoate d'éthyle | FRAISE -FRUIT | Oui | d, e, f, g |
| 878 | 3-méthylbut-2-ène-1-thiol | SUEUR -SOUFRE | Non | e, f, |
| 892 | hexanal ^{coel} | VERDURE | Oui | d, e, f, |
| 905 | 2-méthylbutanoate d'éthyle | ANANAS - FRAISE -FRUIT | Oui | d, e, f, g |
| 912 | 3-méthylbutanoate d'éthyle ^{coel} | BONBON ACIDULE - AUTRES | Oui | d, e, f, g |
| 935 | 2-méthylfurane-3-thiol ^{coel} | CACAHUETE GRILLEE - MEDICAMENT | Non | e, f |
| 941 | acétate de 3-méthylbutan-1-ol | BANANE | Oui | d, e, f, g |
| 956 | acide butanoïque ^{coel} | FROMAGE | Oui | d, e, f, g |
| 1004 | furfuryl mercaptan ^{coel} | SOUFRE | Non | e, f |
| 1009 | acide 3-méthylbutanoïque | FROMAGE FORT | Oui | d, e, f, g |
| 1014 | acide 2-méthylbutanoïque ^{coel} | FROMAGE - ABRICOT | Oui | d, e, f, g |
| 1051 | 3-méthylthiopropenal (méthional) ^{coel} | POMME DE TERRE CUITE | Non | e, f, g |
| 1059 | Hexanoate d'éthyle | FRUITS ROUGES - POMME | Oui | d, e, f |
| 1073 | 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one ^{coel} | PIPI DE CHAT | Non | e, f |
| 1109 | 5-méthylfurfural ^{coel} | PLASTIQUE - CAOUTCHOUC | Oui | d, e |
| 1123 | 2-méthyltétrahydrothiophén-3-one ^{coel} | GAZ - GASOIL | Oui | d, e, f |
| 1153 | acide hexanoïque | FROMAGE FORT - SOUFRE | Oui | d, e, f, g |

Tableau 23 (suite 2/3)

| | | | | |
|------|---|------------------------------|------------------------------------|--|
| 1177 | furoate d'éthyle ^{coel} | FLORAL - LEGUMES | Oui | d, e, g |
| 1189 | 2-hydroxypyran-4-one (1) + Phénylacétaldéhyde (2) + malonate de diéthyle (3) + octanoate de méthyle (4) ^{coel} | EPICES - FLORAL | (1) Oui, (2) Oui, (3) oui, (4) Oui | (1) d (2) e, f, g (3) d, g (4) d, e, g |
| 1195 | 2-nonanol (1) + linalol (2) ^{coel} | BRÛLE - FLORAL | (1) Oui, (2) Oui | (1) e, f (2) d, e, f, g |
| 1212 | acétophénone (1) +- Benzyl alcool (2) ^{coel} | FLORAL - FRUIT | (1)Oui, (2) Oui | (1) e, f, g (2) g |
| 1237 | furanéol ® (1) + gaïacol (2) ^{coel} | SUCRE BRÛLE - PHARMACEUTIQUE | (1) Non , (2) Oui | (1) e, f, g (2) e, f, g |
| 1258 | octanoate d'éthyle | DESSERT - FRUIT | Oui | d, e, f, g |
| 1279 | γ -hexalactone ^{coel} | GRILLE - CIRE - AUTRES | Oui | e |
| 1285 | 2-phényléthanol ^{coel} | FLORAL | Oui | d, e, f, g |
| 1305 | succinate de diéthyle (1) + homofuranéol (isomère 2-éthyl, 5-méthyl) (2) ^{coel} | CARAMEL | (1) Oui, (2) Non | (1) d, e, g (2) e, f, g |
| 1313 | α -terpinéol ^{coel} | RHUBARBE - FLORAL | Oui | d, e, f, g |
| 1351 | sotolon (1) + acide octanoïque (2) | ANIMAL - EPICES | (1) Non, (2) Oui | (1) e, f, g (2) d, e, f, g |
| 1373 | acétate de 3-mercaptohexanol | PIPI DE CHAT | Non | e, f |
| 1381 | acétate de 2-phényléthyle | FLORAL | oui | e, f, g |
| 1405 | acide benzoïque (1) + pentanedioate de diéthyle(2) ^{coel} | MENTHE - CHAMPIGNON - FLORAL | Oui | (1) e (2) d, e, f, g |
| 1421 | Succinate de monoéthyle (1) + 4-éthylgaïacol (2) | FLORAL - EPICES | (1)Oui, (2) Oui | (1) d, e, f (2) d, e, f, g |
| 1441 | TDN (1) + hydroxybutanedioate de diéthyle (2) | EPICES | (1)Oui, (2) Oui | (1) d, e, f, (2) e, |
| 1473 | 3-phénylpropanoate d'éthyle ^{coel} | FLORAL - FLORAL | Oui | d, e, f, |
| 1489 | 4-vinylphénol (1) + 4-vinylgaïacol (2) ^{coel} | EPICES - PHARMACEUTIQUE | (1)Oui, (2) Oui | (1) d, e, f, g (2) d, e, f, g |
| 1505 | β -damascenone (1) + acide phénylacétique (2) ^{coel} | FLORAL - FRUIT | (1)Oui, (2) Oui | (1) d, e, f, g (2) d, e, f, g |
| 1510 | eugénol ^{coel} | FLORAL - PHARMACEUTIQUE | Oui | d, e, f, g |
| 1541 | acide décanoïque | VINAIGRE - ANIMAL | Oui | d, e, f, g |
| 1598 | γ -nonalactone ^{coel} | NOIX DE COCO - DESSERT | Oui | e, f, g |

Tableau 23 (suite 3/3)

| | | | | |
|------|--|----------------------------------|-----------------|-----------------------|
| 1616 | cinnamate d'éthyle | FLORAL - FRUITE | Oui | d, e, f, g |
| 1623 | Hydroxycinnamate d'éthyle (isomère) ^{coel} | FLORAL | Oui | d, e, f, |
| 1656 | phtalate de diméthyle (1) + Vanilline (2) | VANILLE | (1)Oui, (2) Oui | (1) e, (2) d, e, f, g |
| 1683 | 6-pentyl- α -pyrone ^{coel} | DESSERT - MENTHE | Oui | d, e, f |
| 1710 | γ -décylactone | NOIX DE COCO - FRUITE | Oui | e, f |
| 1723 | 3,4-diméthoxyphénol ^{coel} | NOIX DE COCO - DESSERT | Oui | e, f, |
| 1735 | vanillate de méthyle | NOIX DE COCO - FLORAL | Oui | d, e, f, g |
| 1746 | δ -décylactone (1) + Acétovanillone (2) ^{coel} | NOIX DE COCO - FLORAL | (1)Oui, (2) Oui | (1) e, f (2) d, e, f, |
| 1777 | Tyrosol ^{coel} | VANILLE- FLORAL- AMANDE- BOUCHON | Oui | e |
| 1796 | phtalate de diéthyle ^{coel} | BOUCHON- VIN- VINAIGRE- FLORAL | Oui | e |
| 1804 | vanillate d'éthyle ^{coel} | VIN - VINAIGRE | Oui | d,e, g |

^a : colonne DB-1701 (30 m x 0,32 mm ; 1 μ m de phase) ^b : descripteurs majoritaires générés lors de l'analyse olfactométrique ; ^c : sur au moins une des trois bases de spectres consultées ; ^d : masse moléculaire confirmée par l'ionisation chimique ; ^e : ILR confirmé par l'injection d'un standard ; ^f : qualité d'odeur confirmée par analyse olfactométrique d'un standard ; ^g : déjà mis en évidence dans le vin de Chardonnay ; ^{coel} : les composés identifiés sont co-élus avec d'autres composés dont l'identification n'a pas été possible.

Il convient de signaler que le niveau de certitude relatif à l'identification n'est pas le même pour tous les composés. L'identification de la 2-hydroxypyran-4-one n'a pas été formellement confirmée faute de disposer d'un standard. La seule base de spectre qui y fait référence est la base Inramass. L'identification de ce composé reste donc à confirmer. Par ailleurs, 9 composés repérés de façon unanime par GC-O du fait de leur odeur prononcée, n'ont pas pu être mis en évidence par GC-MS car présents à l'état de traces ou co-élus. Il a donc été impossible d'obtenir un spectre exploitable. C'est le cas de 6 composés soufrés, du furanéol®, de l'homofuranéol et du sotolon pour lesquels, seule l'injection d'un standard, a permis leur identification grâce à la détermination de leur ILR et à la confirmation de leur qualité d'odeur. Concernant les composés soufrés, il est intéressant de souligner que, bien qu'ils aient tous été identifiés auparavant dans le vin, seul le méthional avait déjà été trouvé dans le vin de Chardonnay (Buettner, 2004). Le 2-méthylfurane-3-thiol a été mis en évidence par Bouchilloux *et al.* (1998) dans des vins issus des cépages Cabernet-Sauvignon et Merlot. Nous avons également caractérisé deux zones odorantes (1073 et 1373) décrites comme pipi de chat et buis qui semblent être associées à des thiols : la 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one et l'acétate de 3-mercaptohexanol. Ces composés ont été précédemment associés à l'arôme des vins de Sauvignon (Darriet *et al.*, 1995 ; Tominaga *et al.*, 1996). Les fréquences de détection propres à ces deux zones se sont avérées importantes dans certains vins de Chardonnay mais également dans des vins issus d'autres cépages. Les vins C1 (Chardonnay), Y1 (Sylvaner) et, bien sûr S4 (Sauvignon) présentaient respectivement des fréquences de 13, 11 et 16 détections pour la 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one (zone 1073). Pour l'acétate de 3-mercaptohexanol (zone 1373), les vins C28, C27 et C20 ont obtenu respectivement des fréquences de 12, 12 et 16. Ces résultats suggèrent que ces thiols sont également présents dans les vins de Chardonnay ce qui, à notre connaissance, n'avait jamais été rapporté jusqu'alors. Il serait néanmoins envisageable d'approfondir l'identification de ces composés en utilisant la méthode d'extraction spécifique des thiols volatils proposée par Tominaga *et al.* (1998). En ce qui concerne le furanéol®, l'homofuranéol et le sotolon, ces trois composés avaient très récemment été déjà rencontrés dans des vins de Chardonnay lors des travaux de Ferreira *et al.*, (1999), Lee *et al.* (2003) et de Buettner (2004)

En reprenant maintenant les résultats obtenus par la régression PLS entre les fréquences de détection et les notes de typicité, nous pouvons enfin préciser la nature des composés volatils de la plupart des zones odorantes qui avaient, d'après le modèle retenu, une influence positive ou négative sur la typicité des vins. Ces résultats sont présentés dans le tableau 24

Tableau 24 : Composés volatils identifiés dans les zones odorantes ayant une influence positive ou négative sur le caractère Chardonnay des vins étudiés.

| Effet | ILR | description | Identification |
|-------|------|--------------------------------|---|
| + | 1279 | GRILLE - CIRE - AUTRES | γ -hexalactone ^{coel} |
| | 1263 | PLASTIQUE- CHIMIQUE | coélution de 2 composés non identifiés |
| | 1489 | ÉPICES- PHARMACEUTIQUE | 4-vinylphénol + 4-vinylgâïacol ^{coel} |
| | 1735 | NOIX DE COCO- FLEUR | vanillate de méthyle |
| | 1616 | FLORAL - FRUITE | cinnamate d'éthyle |
| | 1026 | CAOUTCHOUC- PLASTIQUE- VEGETAL | coélution de 4 composés non identifiés |
| | 1059 | FRUITS ROUGES -POMME | hexanoate d'éthyle |
| | 1009 | FROMAGE FORT | acide 2-méthylbutanoïque ^{coel} |
| | 1291 | FLORAL | composé non identifié |
| - | 761 | FRUITE - PLASTIQUE | 1,1-diéthoxyethane |
| | 1421 | FLORAL- ÉPICES | Succinate de monoéthyle + 4-éthylgâïacol |
| | 844 | CACAO- FROMAGE | 3 et 2-méthylbutan-1-ol |
| | 1195 | BRÛLE- FLORAL | 2-nonanol + linalol (2) ^{coel} |
| | 935 | CACAHUETE GRILLEE- MEDICAMENT | 2-méthylfurane-3-thiol ^{coel} |
| | 1313 | RHUBARBE - FLORAL | α -terpinéol ^{coel} |
| | 1189 | ÉPICES - FLORAL | 2-hydroxypyran-4-one + Phénylacétaldéhyde + malonate de diéthyle + octanoate de méthyle ^{coel} |
| | 1683 | DESSERT - MENTHE | 6-pentyl- α -pyrone ^{coel} |

Quatre des composés pour lesquels le modèle prédit un effet positif ont déjà été signalés comme associés à l'arôme typique du vin de Chardonnay dans de précédentes études. En effet, Versini *et al.* (1992) ont indiqué que le 4-vinylphénol serait responsable de la note de genêt, « douceâtre et épicée » rencontrée dans de nombreux vins de Chardonnay. Moio *et al.* (1994) avaient également associé le 4-vinylgâïacol, le cinnamate d'éthyle et l'hexanoate d'éthyle à un haut degré de typicité de l'arôme de Chardonnay.

4. CONCLUSION

A la lumière des résultats obtenus par GC-MS, nous sommes en mesure de nous interroger sur la validité du modèle prédictif issu de la régression PLS et ceci pour deux raisons :

La présence quasi constante de co-élutions dans les zones odorantes mises en jeu rend incertaine l'influence exercée par le composé identifié. Par ailleurs, il est possible qu'au sein d'une même zone odorantes, des interactions entre composés volatils puissent avoir lieu, en particulier des effets de masquage. En conséquence, les fréquences de détection peuvent ne pas être corrélées aux seules concentrations des composés identifiés. Cela introduit donc un biais dans l'interprétation des résultats de la régression PLS.

Les phénomènes de saturation ou de quasi saturation rencontrés lors de la mesure des fréquences de détection (cas des zones 935 et 1059) peuvent être également sources d'erreur d'interprétation en raison de la très faible amplitude des fréquences de détection.

Nous ne pouvons donc pas baser notre choix de composés d'impact sur le seul résultat du modèle de la régression PLS. Il conviendra également de prendre en considération les concentrations de chaque composé rencontrées dans les vins dont les niveaux de typicité diffèrent.

Chapitre 4

Dosages et perspectives

Indépendamment des caractéristiques propres à chaque méthode, l'analyse olfactométrique présente, d'une manière générale, l'inconvénient de ne pas considérer l'effet des composés d'arôme en mélange dans la mesure où elle repose, par définition, sur un couplage entre chromatographie et évaluation sensorielle. Elle n'a d'ailleurs nullement cette vocation. L'avantage principale de l'analyse olfactométrique est d'individualiser plusieurs zones odorantes, communes ou non aux différents échantillons étudiés. En cela, elle permet de réduire considérablement les champs ultérieurs d'investigation, pour ne s'intéresser qu'aux composés qui se cachent derrière ces différentes zones odorantes. Plusieurs auteurs ont même proposé dans des différentes études des applications quantitatives de l'analyse olfactométrique que ce soit à partir de valeurs CHARMTM (Acree et Barnard, 1994), de valeurs FD (Ferreira *et al.*, 2001 et 2002), des valeurs de fréquence de détection (Pollien *et al.*, 1999) ou des intensités (Guichard *et al.*, 1995 ; Etiévant *et al.*, 1999 ; Ferreira *et al.*, 2001 et 2003). L'analyse olfactométrique opère donc un tri, parmi les nombreux composés volatils, entre les odorants et les autres, ceux qui sont peu (bruit de fond) ou pas odorants. En raison de ses caractéristiques liées au besoin d'une extraction, à la nécessité d'identifier donc de séparer par chromatographie les composés les uns des autres, l'analyse olfactométrique n'est pourtant qu'une étape car l'impact, individuel ou en mélange, des composés cibles sur l'arôme de l'aliment échappe à l'analyse et mérite d'être validé. Les composés d'arôme mis en évidence par GC-MS doivent donc d'abord être considérés comme des composés potentiellement actifs.

Paradoxalement, parmi les très nombreuses études consacrées à l'analyse olfactométrique, quelques unes sont allées jusqu'à explorer l'étape de validation.

Les études de validation sensorielle du rôle des marqueurs potentiels, parfois appelées études de reconstitution ou de recombinaison, répondent généralement à deux procédures complémentaires.

La première procédure consiste d'abord à vérifier s'il est possible de reproduire l'arôme du produit étudié à partir de l'ensemble des composés issus de l'analyse olfactométrique, et cela, aux concentrations déterminées dans la matrice d'origine. On parle alors de modèle complet. L'objectif est de comparer l'odeur du modèle complet à celle du produit alimentaire. En même temps, il arrive que le modèle complet soit testé sur différents milieux de complexité croissante. Kirchhoff et

Schieberle (2001) ont testé le modèle complet de l'arôme du pain de seigle en utilisant trois matrices différentes : une solution aqueuse avec du tampon citrate, une autre contenant le tampon citrate et de l'amidon et enfin, du pain de seigle désodorisé. Czerny *et al.* (1999) ont également testé trois matrices pour valider le modèle complet de l'arôme de café torréfié (variété Arabica) : une solution aqueuse, de l'huile de tournesol et une émulsion eau/huile de tournesol contenant de la cellulose. L'odeur du modèle complet incorporé à l'émulsion s'est avérée la plus proche de celle de l'arôme du café torréfié. Dans leur étude sur l'arôme du jus d'orange, Buettner et Schieberle (2001a) ont montré que le modèle complet était décrit comme moins terpénique, plus fruité et finalement plus proche du jus d'orange d'origine quand il était incorporé dans de l'eau contenant 1% (v/v) d'huile que lorsqu'il était simplement préparé dans l'eau. Escudero *et al.* (2004) ont ajouté les composés d'arôme du modèle complet sur un vin désaromatisé à la suite d'une agitation au contact de résine XAD4 pendant 48 heures.

Plusieurs tests sensoriels ont été proposés pour réaliser cette comparaison. Blank *et al.* (1992), dans une étude sur l'arôme de l'aneth, se sont, par exemple, servi de l'analyse descriptive en fréquence de citation pour établir la correspondance entre le modèle complet et le produit d'origine. D'autres auteurs ont utilisé l'analyse descriptive quantitative assortie d'une étape d'entraînement (Schieberle et Hofmann, 1997 ; Czerny *et al.*, 1999 ; Kirchoff et Schieberle, 2001 ; Buettner et Schieberle, 2001a) et de plusieurs répétitions des mesures d'intensité des descripteurs. Peterson et Reineccius (2003) ont utilisé un test de similitude pour comparer le modèle complet et le produit d'origine. D'autres auteurs ont utilisé des tests discriminatifs comme le test triangulaire suivi d'un test de similitude (Ferreira *et al.*, 2002). Ces auteurs ont ainsi comparé le vin d'origine avec trois modèles de complexité différentes : le modèle complet à 44 composés et deux modèles semi complets établis sur la base des valeur d'OAV, l'un à 22 composés, l'autre composé des 7 composés dont les OAV étaient supérieures à 10. Ils ont montré qu'il y avait le même degré de similitude entre le vin et le modèle complet à 44 composés qu'entre le vin et le modèle semi complet à 22 composés. Le modèle simplifié à 7 composés a été, quant à lui, jugé très différent du produit de départ. Czerny *et al.* (1999) ont également combiné le profil sensoriel avec des tests de similitude.

Dans la plupart des cas, le modèle complet présente un arôme fidèle à celui du produit d'origine. Guth (1998), dans une étude sur le vin blanc, a observé, de

façon très intéressante, qu'un modèle constitué à partir des composés dont l'OAV était supérieure à 10 ne restituait pas aussi fidèlement l'odeur du produit de départ que lorsqu'il incorporait, en plus, les composés dont l'OAV était comprise entre 1 et 10. Mais les résultats ne sont pas toujours aussi probants. Peterson et Reineccius (2003) ont constitué un modèle complet de l'arôme de beurre frais dont la note de similarité laissait entendre que le modèle reproduisait très imparfaitement l'odeur de la matrice alimentaire. Pour expliquer ce résultat, les auteurs ont invoqué deux raisons différentes : la prise en compte partielle des composés clés dans le modèle ou le manque de précision dans le dosage. Grosch (2001) affirme que la qualité des résultats des tests de recombinaison ne dépend que de la précision du dosage des composés volatils dans le produit (erreur < 10%). Dans ce but, l'auteur propose d'utiliser la méthode de dosage par dilution isotopique. Pour chaque composé à doser, cette méthode repose sur l'utilisation d'un étalon interne spécifique qui n'est autre qu'un isotope stable du composé en question. Le marquage le plus courant est fait au deutérium ($^2\text{H}_3$) et, plus rarement, au carbone 13 (^{13}C) (Mistry *et al.*, 1997).

La seconde procédure intervient après qu'ait été vérifié la qualité d'odeur du modèle complet par comparaison avec la matrice alimentaire. Cette seconde étape consiste à comparer la qualité d'odeur du modèle complet à celle de modèles semi complets dans lesquels un ou plusieurs composés ont été écartés. Il devient alors possible d'évaluer l'influence de chaque composé (ou groupe de composés) sur l'arôme du mélange complet. Dans le cas où le nombre de composés qui constituent le modèle complet le permet, certains auteurs procèdent à l'omission systématique de tous les composés un à un (Blank *et al.*, 1992). D'autres auteurs préfèrent écarter des composés isolés ou des groupes de composés en adoptant comme critère d'omission leur nature chimique ou leur qualité d'odeur (Czerny *et al.*, 1999 ; Buettner et Schieberle, 2001b ; Buettner et Schieberle, 2001a ; Ferreira *et al.*, 2002)

Blank *et al.* (1992) ont eu exclusivement recours à l'analyse descriptive en fréquence de citation pour comparer le modèle complet et les modèles simplifiés. Le test sensoriel le plus utilisé pour évaluer l'effet des omissions reste le test triangulaire (Schieberle et Hofmann, 1997 ; Buettner et Schieberle, 2001b ; Buettner et Schieberle, 2001a ; Kirchhoff et Schieberle, 2001). A l'issue de tests triangulaires, Ferreira *et al.* (2002) ont sélectionné 13 essais d'omission significativement différents du modèle semi complet à 22 composés sur lesquels ils ont réalisé un test de

similitude et une brève description afin de connaître plus précisément l'amplitude et l'origine des différences entre le modèle semi complet et chacun des 13 essais d'omission. Pour 9 de ces essais, l'impact du composé écarté existe mais n'a pas pu être décrit. Pour seulement 3 des 22 composés, l'omission induit une différence tantôt d'ordre qualitative, tantôt d'ordre quantitative. Dans le cas particulier du furanéol® et de l'homofuranéol, les auteurs ont montré que leur omission simultanée induisait une différence perceptible tandis que leur omission individuelle n'avait aucun effet. Ils en ont conclu que ces deux composés intervenaient en synergie. Buettner et Schieberle (2001a) ont également montré que les notes fruitées de quatre esters influent de façon additionnelle sur l'arôme du jus d'orange.

Une approche radicalement différente a été adoptée par Dacremont et Vickers (1994) dans leur étude sur l'arôme du fromage de cheddar. Un panel de 16 consommateurs réguliers de cheddar a été réuni. Quinze composés ont été sélectionnés d'après une analyse olfactométrique réalisée par Christensen et Reineccius (1993). Les qualités d'odeur de différentes combinaisons qualitatives et quantitatives ont été évaluées, non pas en les comparant avec l'arôme du fromage lui-même, mais en vérifiant le degré avec lequel elles correspondaient aux représentations de l'arôme du cheddar que se faisaient les membres du panel. Les sujets disposaient de quatre réponses possibles :

- l'odeur rappelle celle du cheddar
- l'odeur rappelle celle du cheddar mais je ne suis pas sûr
- l'odeur ne rappelle pas celle du cheddar mais je ne suis pas sûr
- l'odeur ne rappelle pas celle du cheddar.

Grâce à un plan d'expérience (plan factoriel incomplet), les auteurs ont d'abord défini 16 combinaisons des 15 composés parmi lesquelles se trouvait le modèle complet. Les sujets ont évalué à deux reprises ces différentes combinaisons en donnant l'une des quatre réponses indiquées précédemment. Les auteurs ont ainsi montré que quatre composés (le méthional, le diacétyle, l'acétoïne et l'acide butyrique) contribuaient positivement à l'arôme de cheddar. L'impact individuel des 15 composés sur l'arôme de cheddar a ensuite été évalué. Trois concentrations de chaque composé ont été testées. Leur qualité d'odeur a, cette fois, été comparée à celle de six fromages. L'odeur de 9 composés a été reconnue comme présente dans celle du cheddar. Les 4 composés cités précédemment en faisaient partie. Une fois ces 9 composés sélectionnés, les sujets en ont évalué 32 combinaisons en

indiquant, de nouveau, l'une des quatre réponses possibles. Seuls le méthional, le diacétyle et l'acide butyrique ont confirmé leur contribution positive. Ces composés ont enfin servi à la préparation de modèles tellement simplifiés que les membres du panel n'ont pas fait réellement correspondre leurs qualités d'odeur avec l'arôme du fromage de cheddar.

Certaines études visent à confirmer l'influence d'un composé isolé, voire d'un groupe très réduit de composés, sur la qualité d'arôme d'un aliment. La méthode des ajouts dosés est alors appliquée à la matrice alimentaire elle-même. Dans le cas des vins, le ou les composés à tester sont ajoutés dans un échantillon dit neutre où ces composés sont absents ou en quantité négligeable. Allen *et al.* (1991) ont, par exemple, vérifié le rôle de la 2-méthoxy 3-isobutylpyrazine et de la 2-méthoxy 3-isopropylpyrazine sur l'arôme des vins de Sauvignon. Pour ce faire, ils ont enrichi un vin de base, exempt de ces deux pyrazines, avec chacun des deux composés apporté séparément. À l'aide d'un test duo-trio et d'un test de classement, les auteurs ont mis en évidence l'effet des deux pyrazines sur le caractère végétal des vins supplémentés. Un panel de six sujets a ensuite évalué l'intensité de l'arôme « pyrazine » de huit vins de Sauvignon, après avoir mémorisé cette odeur à l'aide d'une solution contenant les deux composés de référence. De son côté, un autre panel composé de six experts a évalué le caractère végétal de ces mêmes vins. Les auteurs ont montré que les intensités des deux attributs sensoriels évalués séparément étaient non seulement corrélées positivement entre elles mais l'étaient aussi avec la concentration de la 2-méthoxy 3-isobutylpyrazine déterminée dans les huit vins de Sauvignon.

Selon une procédure analogue, Martin *et al.* (1992), afin de déterminer l'impact sensoriel du sotolon dans les vins de type Flor Sherries (Fino, Manzanilla, vin jaune du jura) ont réincorporé ce composé dans un vin de Savagnin à des concentrations croissantes. Les auteurs ont trouvé une corrélation positive significative entre la concentration en sotolon et la typicité (le caractère « jaune ») des vins étudiés.

Enfin, dans une étude sur l'arôme des vins de Pinot noir, Aubry (1999) a voulu vérifier le caractère olfactivement actif de quatre esters : le cinnamate d'éthyle, le dihydrocinnamate d'éthyle, l'anthranilate d'éthyle et l'anthranilate de méthyle. L'auteur a procédé à des ajouts dosés de ces quatre esters à des concentrations

croissantes dans un vin neutre. La comparaison entre les vins avec et sans ajout a été réalisée grâce à des tests triangulaires. Ces tests ont montré que, quelles que soient les concentrations des composés, pouvant aller jusqu'à dix fois la teneur maximale rencontrée dans le vin de Pinot noir, les échantillons, évalués par un panel de 20 sujets, n'ont pas été perçus comme différents. Cette étude a montré, contre toute attente, que les composés étudiés n'avaient pas d'impact olfactif sur l'arôme du vin.

Afin de mener à son terme notre étude sur les composés d'impact des vins de Chardonnay, nous avons également envisagée de vérifier l'influence exercée par ces composés au moyen d'une validation sensorielle. Pour ce faire, nous avons prévu de réaliser des ajouts dosés de ces composés sur un vin. Il était exclu d'avoir recours au modèle complet dans la mesure où 71 composés ont été identifiés. Une sélection des composés les plus pertinents s'imposait.

La première piste était celle du résultat de la régression PLS. Néanmoins, comme nous l'avons indiqué, ces résultats doivent être interprétés avec prudence car la présence quasi généralisée de co-élutions dans les zones odorantes et la saturation observées pour certaines fréquences de détection constituent un biais non négligeable. L'autre alternative était de s'appuyer sur les concentrations de chaque composé pour fonder notre sélection.

Afin de disposer d'extraits plus concentrés et d'opérer jusqu'à épuisement, nous avons de nouveau réalisé une extraction sur les 18 vins en utilisant une méthode légèrement différente de celle utilisée pour l'analyse olfactométrique et l'identification. Une prise d'essai de 100 ml de vin est transférée dans une ampoule à décanter, puis extraite par 30 ml de dichlorométhane. Après 2 minutes d'agitation, la phase organique est séparée tandis que le vin est de nouveau extrait à deux reprises par 30 et par 20 ml de solvant. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 (environ 30g) puis filtrée sur laine de verre. Le bécher ayant contenu la phase organique, le filtre et le déshydratant sont enfin rincés, en deux fois, par 5 ml de solvant. On obtient alors environ 80 ml de phase organique que l'on évapore sous flux d'azote (150 ml/min). Dès que possible, l'extrait, en cours de concentration, est placé dans un vial de 4 ml préalablement pesé avec précision (en rinçant le flacon par un minimum de solvant) afin de poursuivre la concentration jusqu'à environ 1,5 ml. Le vial et l'extrait qu'il contient sont pesés afin d'en déduire la masse d'extrait. Dans un

autre vial taré, un prélèvement exact de 1 ml d'extrait est ajouté à 1 ml d'une solution de concentration connue (environ 500 mg/l) dans le dichlorométhane d'étalon : l'heptanoate de méthyle. L'ensemble est de nouveau pesé. Chaque extraction a été répétée trois fois. L'échantillon est alors prêt pour l'analyse en GC-MS. Il est conservé sous azote au congélateur à -18°C .

La méthode de dosage adoptée est la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en mode *SIM* (*Selected Ion Monitoring*). Cette méthode consiste à définir les fragments sur lesquels le détecteur doit faire l'acquisition, par opposition à l'acquisition en mode *SCAN* où toutes les masses sont balayées entre deux valeurs prédéfinies. En mode *SIM*, la vitesse de balayage est beaucoup plus importante et le signal obtenu l'est également. Dans un premier temps, il est nécessaire de sélectionner deux ions caractéristiques de chacun des composés à doser : un ion d'identification qui devra être spécifique du composé à doser et un ion de quantification qui devra être le plus abondant.

Les conditions chromatographiques étaient identiques à celles déjà décrites dans le paragraphe 2.3.2 du chapitre 3.

Un ensemble de 101 composés avait été repérés lors de l'étape d'identification, parmi lesquels 71 ont été formellement identifiés alors que 30 n'ont pas été identifiés. Cependant, grâce aux spectres obtenus, les 30 composés a pu être dosée par simple intégration des ions repérés. En revanche, l'homofuranéol n'a pas pu l'être. Chaque composé, y compris l'étalon, est alors caractérisé par la surface A_i (ou A_e pour l'étalon) de l'ion de quantification. Les concentrations des 100 molécules ont alors été exprimées en concentrations relatives (A_i/A_e) par rapport à l'heptanoate de méthyle.

Dans la perspective d'établir une éventuelle relation entre les concentrations relatives et les notes attribuées par les experts en mode orthonasal, une sélection de composés est opérée. Pour cela, les résultats des trois répétitions des dosages ont été analysés par une ANOVA à un facteur ($\alpha = 0,05$). Des comparaisons multiples des moyennes (Test de Newman-Keuls, $\alpha = 0,1$) des concentrations relatives dans l'extrait ont été réalisées pour chacun des 100 composés dosés. Ces composés ont été répartis en cinq catégories selon les tendances observées :

Composés sans effet sur la note moyenne attribuée par les experts :

Cette première catégorie a le plus grand effectif puisqu'elle regroupe la plupart des molécules dosées. Leur concentration ne varie pas en fonction du niveau de typicité.

Composés ayant un effet positif sur la note moyenne attribuée par les experts :

Un groupe de 9 molécules présente ce type d'effet. Leur concentration relative est élevée dans les vins dont le degré de typicité l'est aussi. Les 9 molécules de cette catégorie sont suivantes : le butanoate d'éthyle, l'hexanoate d'éthyle, le phtalate de diéthyle, la δ -décalactone, la 2-hydroxypyran-4-one, le 4-vinylphénol, la 2-méthyl tétrahydrothiophen-3-one ainsi que 2 composés non identifiés.

Composés ayant un effet négatif sur la note moyenne attribuée par les experts :

Dans ce cas, les concentrations relatives sont élevées dans les vins dont le degré de typicité ne l'est pas et inversement. Un ensemble de 7 composés constitue cette catégorie. Elle comprend la vanilline, l' α -terpinéol, le furoate d'éthyle, le 2-méthylbutanoate d'éthyle, le pentanedioate de diéthyle, le 3-méthylbutanoate d'éthyle et le 1,1-diéthoxyéthane.

Composés à effet d'optimum :

Cet effet concerne 9 molécules pour lesquelles les vins présentent un degré typicité élevé pour une gamme intermédiaire de concentrations définie. Les composés qui répondent à cette catégorie sont les suivants : le linalol, le Benzyl alcool, le butanedioate de diéthyle, l'acide phénylacétique, le butanedioate de monoéthyle, le 4-vinylguaïacol, l'éthyl vanillate et 2 molécules non identifiées.

Composé à double effet :

Cette catégorie singulière est constituée de 4 composés : l'acétate d'isoamyle, le phénylaldéhyde, l'acide octanoïque et l'acide décanoïque. Les vins jugés les plus typiques présentent des teneurs en ces composés qui sont soit très faibles, soit très élevées mais jamais intermédiaires.

Cette catégorisation des composés selon leur tendance a été réalisée afin de sélectionner ceux dont le comportement est le mieux associé aux vins jugés les plus représentatifs du concept Chardonnay. En conséquence, il convenait d'écarter tous les composés qui figuraient dans la première et la troisième catégorie. Cela ramenait à 17 le nombre de composés cibles. Une nouvelle réduction de cette liste de composés a été réalisée. Pour cela, nous avons classé ces composés par familles d'odeur. Celles-ci sont déterminées grâce aux descripteurs générés lors de l'analyse olfactométrique ainsi qu'aux bases de données présentes dans la littérature (Fenaroli, 1995 ; Arctander, 1994) ou disponibles au sein de l'UMR Arômes. Deux niveaux de sélection ont ainsi été définis conduisant à deux modèles qualitatifs simplifiés, l'un constitué de 6 composés et l'autre de 10.

La validation sensorielle de l'influence conjuguée de ces composés d'arôme sur le degré de typicité des vins est actuellement en cours. Concernant le milieu de d'incorporation des composés sélectionnés et compte tenu des possibilités évoquées par la littérature, il nous semble que le choix d'un milieu naturel tel qu'un vin issu du cépage Chardonnay soit la meilleure solution. Il sera choisi parmi les 48 vins utilisés pour définir l'espace sensoriel propre aux vins issus du cépage Chardonnay. Ce vin devra posséder un niveau de typicité moyen afin de vérifier si l'ajout des composés sélectionnés améliore sa typicité.

Les différentes combinaisons de ces composés en solution seront rajoutées afin d'atteindre les concentrations maximales ou optimales rencontrées dans les vins les plus typiques.

Nous concevrons un protocole qui répond à la même démarche que celle exposée dans le premier chapitre : le jugement de la typicité de chaque combinaison de composés par un panel d'experts.

Conclusions

L'objectif de ce travail était de sélectionner parmi plusieurs centaines de composés volatils constitutifs des vins de Chardonnay, ceux qui sont susceptibles de contribuer à l'arôme de ces vins.

La méthode centrale de toute cette étude était l'analyse olfactométrique réalisée en fréquences de détection.

Dans le but de se placer dans des conditions les plus propices à la réalisation de l'analyse olfactométrique, nous avons conçu trois étapes préalables qui nous ont permis de rationaliser le choix des échantillons à analyser, le choix de la méthode d'extraction employée et la sélection des sujets destinés à l'analyse olfactométrique.

Le choix des échantillons a été fondé sur l'appartenance ou non des vins au concept sensoriel étudié : celui des vins de Chardonnay. Pour cela un jury d'experts a été constitué afin d'évaluer la typicité de 48 vins blancs dont 29 étaient issus du cépage Chardonnay.

Les experts ont montré qu'ils partageaient, dans l'ensemble, une idée commune de ce qu'est l'arôme des vins de Chardonnay. Ils ont également montré que les informations obtenues lors de la mise en bouche ne modifiaient que très peu le concept partagé par les experts lors de l'évaluation orthonasale. Parmi les 48 vins évalués, deux populations contrastées ayant deux niveaux de typicité significativement différents ont été mises en évidence.

Nous avons ensuite voulu évaluer dans quelle mesure le concept relatif à l'arôme des vins de Chardonnay partagé par les experts était fondé sur des similarités perceptives ou sur une construction plus ou moins élaborée du point de vue cognitif du fait leur connaissance préalable de cette catégorie de vins. Un jury de sujets naïfs nous a permis de répondre à cette question grâce à un test de tri non verbal fondé sur la similarité d'odeur. Un sous-ensemble de 18 vins constitué à part égale de représentants des deux niveaux de typicité, a servi à cette étude. L'espace de similarité construit par les sujets naïfs était partiellement corrélé aux notes moyennes de typicité obtenues par les experts. Cela laissait entendre que le concept sensoriel relatif aux vins de Chardonnay est partiellement fondé sur des similarités perceptives. Les 18 vins réunis ont également constitué l'échantillonnage utilisé pour l'analyse olfactométrique.

Dans un deuxième temps, une étude a été conduite dans le but de comparer par des tests d'analyse sensorielle la représentativité de trois méthodes d'extraction : l'extraction liquide-liquide au dichlorométhane, la démixtion suivie d'une distillation

sous vide et la démixtion suivie d'une extraction au dichlorométhane. Faute de différences significatives entre les trois méthodes, nous avons retenu l'extraction directe au dichlorométhane pour sa rapidité, sa simplicité et son adaptabilité.

Avant l'analyse olfactométrique nous avons enfin conçu un ensemble de test de sélection des membres du jury. Quatre épreuves de sélection nous ont permis de retenir, parmi 29, les 17 sujets les plus aptes à mener à bien ce type d'analyse.

Nous avons réalisé ensuite l'analyse olfactométrique des 18 vins sélectionnés en fonction de leur niveau de typicité. Les vins ont subi une extraction directe au dichlorométhane. Ils ont été analysés par le jury de 17 sujets préalablement sélectionné. L'analyse olfactométrique des vins a permis de mettre en évidence, après élimination du bruit de fond, 72 zones odorantes.

Une régression PLS entre les notes de typicité et les fréquences de détection des 18 vins a fourni un modèle prédictif de la typicité à partir des indices olfactométriques. Dans ce modèle, nous avons observé qu'un grand nombre de zones odorantes contribuent à la prédiction de la typicité ce qui laisse penser que l'arôme du vin de Chardonnay n'est pas défini par un groupe réduit de composés mais plutôt par l'effet combiné d'un ensemble complexe de composés d'arôme.

Nous avons choisi de centrer notre attention sur les 9 zones odorantes ayant le plus fort coefficient positif et les 8 zones odorantes ayant le plus fort coefficient négatif. Cela suppose un premier guide sur le choix final des composés à retenir pour l'étape ultérieure de validation.

L'analyse par spectrométrie de masse des composés impliqués dans les 72 zones odorantes retenues a permis de mettre en évidence 101 composés dont 71 ont pu être identifiés. L'identification a montré qu'un grand nombre de zones odorantes était le fait de coélutions de plusieurs composés. Une telle situation accentue la difficulté d'évaluer la contribution de chaque composé aux fréquences de détection obtenues. Ce résultat montre que les coélutions constituent une des limites majeures inhérentes à l'analyse olfactométrique. L'analyse olfactométrique de fractions de l'extrait total pourrait permettre de surmonter cette difficulté.

A partir des zones odorantes sélectionnés par le modèle prédictif de la PLS parmi les on trouve par ordre d'importance la γ -hexalactone, le 4-vinylphénol, le 4-vinylgàïacol, le vanillate de méthyle, le cinnamate d'éthyle, l'hexanoate d'éthyle et l'acide 2-méthylbutanoïque. Ces composés apparaissent comme responsables de

l'arôme des vins de Chardonnay reconnus comme les plus typiques. Quatre de ces composés confirment des résultats de la littérature.

Néanmoins, le nombre important de coélutions rencontrées dans la plupart de ces zones odorantes, nous a forcé à la prudence quant à l'interprétation du résultat obtenu par la régression PLS.

En outre l'analyse olfactométrique repose sur une contradiction : expliquer de quoi est fait l'arôme d'un mélange complexe, revient à séparer ses constituants les uns des autres. On évalue alors le pouvoir odorant des composés seuls alors que c'est en mélange qu'ils sont perçus dans l'aliment. L'analyse olfactométrique ne prend donc pas en compte les interactions perceptives entre composés d'arôme (synergie et masquage). Par conséquent, une étape de validation de l'impact olfactif des marqueurs potentiels sélectionnés par olfactométrie s'avère nécessaire.

Les résultats de notre étude constituent le point de départ pour une étude de validation du rôle sensoriel des composés que nous avons sélectionnés sur la typicité des vins de Chardonnay. Cela nécessite de connaître les concentrations réelles de chaque composé dans les vins. Cette étape de dosage est actuellement en cours.

Les informations obtenues à l'issue du dosage serviront également pour affiner le choix des composés à retenir pour l'étape de validation sensorielle.

Très prochainement, l'étude de validation de l'effet sensoriel des composés retenus sur la typicité des vins de Chardonnay, permettra de mieux cerner les marqueurs de l'arôme typique de ces vins.

Références bibliographiques

A

Abbott, N., Bayonove, C., Etiévant, P. et Issanchou, S. (1993a). Production of wine extracts for chemical and sensory analysis with an odour representative of that of the original wine. C. Bayonove, J. Crouzet, C. Flanzky, J.-C. Martin and J.-C. Sapis. Montpellier, Revue Française d'Oenologie: 419-425.

Abbott, N., Etiévant, P., Issanchou, S. et Langlois, D. (1993b). Critical evaluation of two commonly used techniques for the treatment of data from extract dilution sniffing analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **41**(10): 1698-1703.

Abbott, N., Etiévant, P., Langlois, D., Lesschaeve, I. et Issanchou, S. (1993c). Evaluation of the representativeness of the odor of beer extracts prior to analysis by GC eluate sniffing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **41**: 777-780.

Abdi, H. (2003). Partial least square (PLS) regression. *in: Encyclopedia of Social Science Research Methods*. M. Lewis-Beck, Bryman, A., Futing, T.

Acree, T. A. et Barnard, J. (1994). Gas chromatography-olfactometry and CharmAnalysis™. *in: Trends in flavour science*. H. Maarse and D. G. Van der heij. Amsterdam, Elsevier science: 211-220.

Acree, T. A., Lavine, E. H. et Shure, K. (1993). The aroma of non vinifera grappes. *in: Connaissance aromatique des cépages et qualité des vins*. C. Bayonove, Crouzet, J., Flanzky, C., Martin, J.-C. and Sapis, J.-C. Montpellier, France, revue Française d'oenologie: 51-57.

Acree, T. E., Barnard, J. et Cunningham, D. G. (1984). A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. *Food Chemistry* **14**: 273-286.

AFNOR (2002a). Verres à dégustation pour vin. NF-V-09-110, juin 1971. *in: Analyse sensorielle, 6e édition (recueil de normes)*. AFNOR. Paris: 111-116.

AFNOR (2002b). Directive générale pour l'implantation des locaux destinés à l'analyse sensorielle. NF-V-09-105, février 1987. *in: Analyse sensorielle, 6e édition (recueil de normes)*. AFNOR. Paris: 97-109.

Aleixandre, J. L., Lizama, V., Alvarez, I. et Garcia, M. J. (2003). Varietal differentiation of red wines in the Valencian region (Spain). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**(4): 751-755.

Allen, M. S., Lacey, M. J., Harris, R. L. N. et Vance Brown, W. (1991). Contribution of methoxypyrazines to Sauvignon blanc wine aroma. *American Journal of Enology and Viticulture* **42**(2): 109-112.

Arctander, S. (1994). Perfume and flavor chemicals (Aroma chemicals vol 1 et 2). *carol stream, IL, USA*

Arora, G., Cormier, F. et Lee, B. (1995). Analysis of odor-active volatiles in cheddar cheese headspace by multidimensional GC MS sniffing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **43**(3): 748-752.

Arrhenius, S. P., McCloskey, L. P. et Sylvan, M. (1996). Chemical markers for aroma of Vitis vinifera var Chardonnay regional wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **44**(4): 1085-1090.

Atanasova, B. (2004). Etude psychophysique qualitative et quantitative des mélanges d'odeurs. Dijon, Université de Bourgogne.

Atanasova, B., Langlois, D., Nicklaus, S., Chabanet, C., Thomas-Danguin, T. et Etiévant, P. (2003). Qualitative and quantitative study of the mixture of two odorous

compounds of wine. *in: Oenologie 2003*. G. R. A. Lonvaud-Funel, and P. Darriet, coords. Paris, Tec and Doc, Lavoisier: 560-562.

Aubry, V. (1999). Contribution à la connaissance aromatique des vins de pinot noir par des méthodes instrumentales et sensorielles. Sciences de l'alimentation. Dijon (F), Université de Bourgogne.

Audoin, V., Bonnet, F., Vickers, Z. M. et Reineccuis, A. (2001). Limitations in the use of odor activity values to determine important odorants in foods. *in: Gas chromatography-olfactometry. The state of the art*. A. C. Society. Washington, DC, Leland, J.V., Schieberle, P., Buettner, A. and Acree, T.E.: 156-171.

Augris, A. (1994). Caractérisation sensorielle de l'appellation Morgon. *Revue des Oenologues* **72**: 39-41.

Aznar, M., Lopez, R., Cacho, J. F. et Ferreira, V. (2001). Identification and quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja. GC-olfactometry, quantitative GC-MS, and odor evaluation of HPLC fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**(6): 2924-2929.

B

Baudouin, P. (2003). AOC : originalité ou typicité ? *Revue des Oenologues* **108**: 5-6.

Baumes, R., Bayonove, C., Barillère, J. M., Samson, A. et Cordonnier, R. (1989). La macération pelliculaire dans la vinification en blanc. Incidence sur la composante volatile des vins. *Vitis* **28**: 31-48.

Beguín, P. (1993). La classification et la dénomination de parfums chez des experts et des novices. Louvain-la-Neuve, Belgique, Université de Louvain.

Bell, G. A. et Patton, J. E. (2000). Verbal cognitive strategy can influence odor judgement. *AromaChology*, **9**: 3-9.

Bende, M. et Nordin, S. (1997). Perceptual learning in olfaction : professional wine tasters versus controls. *Physiology and Behaviour* **62**(5): 1065-1070.

Benn, S. et Peppard, T. L. (1996). Characterization of tequila flavor by instrumental and sensory analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **44**(2): 557-566.

Bernet, C. (2000). Contribution à la connaissance des composés d'arôme clés des vins du cépage Gewurztraminer cultivé en Alsace. Colmar, Université de Bourgogne: 156 p.

Bernet, C., Dirninger, N., Claudel, P., Etiévant, P. et Schaeffer, A. (2002). Application of finger span cross modality matching method (FSCM) by naive assessors for olfactometric discrimination of Gewurztraminer wines. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* **35**(3): 244-253.

Bernet, C., Dirninger, N., Etiévant, P. et Schaeffer, A. (1999). Evaluation de la représentativité aromatique d'extraits de vins de Gewurztraminer. *Sciences des Aliments* **19**(6): 701-709.

Bertrand, D., Prost, C., Hallier, A. et Courcoux, P. (2002). Characterisation of the semantic similarities between descriptors of odours. *The 6th sensometrics meeting, Dortmund, Allemagne*.

Bessis, R. (1990). Qu'est ce qu'un cépage ? Qu'est ce qu'un Chardonnay ? *Revue des Oenologues* **65**(S) : 15-17.

Blank, I. (1997). Gas chromatography - Olfactometry in food aroma analysis. *in: Techniques for Analyzing Food Aroma*. R. Marsili. New York, Marcel Dekker: 293-329.

Blank, I., Sen, A. et Grosch, W. (1992). sensory study on the character impact flavour compounds of dill herb (*Anethum graveolens*). *Deutsche Forschungsanstalt Lebensmittelchemie* **43**(5): 337-343.

Boubals, V. (1992). Le succès du Chardonnay dans le monde : un exemple à méditer. *Revue des Oenologues* **65**(S).

Bourdieu, P. (1979). La distinction. Critique sociale du jugement. *Paris, Editions de minuit*

Bowers, J., Boursiquot, J.-M., This, P., Chu, K., Johansson, H. et Meredith, C. (1999). Historical genetics: the parentage of Chardonnay, Gamay, and other wine grapes of Northeastern France. *Science* **258**: 1562-1565.

Brochet, F. et Dubourdieu, D. (2001). Wine descriptive language supports cognitive specificity of chemical senses. *Brain and Language* **77**(2): 187-196.

Brugirard, A. (1992). Conservation et mise en bouteille - préservation du potentiel aromatique. *Revue des Oenologues* **65**(S): 54-59.

Brunaud, H. et Orsini-Reclly, J. (1999). Le marché mondial du vin blanc. Tome 1 synthèse. Les éditions du CFCE.

Buettner, A. (2004). Investigation of potent odorants and afterodor development in two chardonnay wines using the buccal odor screening system (BOSS). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**: 2339-2346.

Buettner, A. et Schieberle, P. (2001a). Evaluation of aroma differences between hand-squeezed juices from valencia late and navel oranges by quantitation of key odorants and flavor reconstitution experiments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**(5): 2387-2394.

Buettner, A. et Schieberle, P. (2001b). Evaluation of key aroma compounds in hand-squeezed grapefruit juice (*Citrus paradisi* Macfayden) by quantitation and flavor reconstitution experiments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**(3): 1358-1363.

Buettner, A. et Schieberle, P. (2001c). Application of a comparative aroma extract dilution analysis to monitor changes in orange juice aroma compounds during processing. *in: Gas chromatography - olfactometry. The state of the art.* Acree. Washington, DC, New Orleans, USA, American Chemical Society: 33-45.

C

Cabus, P., Bertrand, D., Quannari, E. M., Etievant, P. et Langlois, D. (2003). A computerised approach for processing data obtained by gas-chromatography olfactometry: characterisation of beer aroma extracts. *in: Flavour research at the dawn of the twenty-first century.* J. L. Le Quéré and P. X. Etievant. Paris, Tech. et Doc.: 532-535.

Cadwallader, K. R. et Howard, C. L. (1998). Analysis of aroma-active components of light-activated milk. *in: Flavor analysis : developments in isolation and characterization.* C. J. Mussinan and M. J. Morello. Washington D.C. Symposium, American Chemical Society. **705**: 290-302.

Callao, M. P., Borrás, J. M., Lopez, A. et Rius, F. X. (1991a). Influence of the state of ripeness of Chardonnay grapes on wine composition. I. Physicochemical characteristics, higher alcohols, polyols and esters. *Acta Alimentaria* **20**(1): 47-54.

Callao, M. P., Borrás, J. M., Lopez, A. et Rius, F. X. (1991b). Influence of the state of ripeness of Chardonnay grapes on wine composition. II. Alcohols, aldehydes and acetoin. *Acta Alimentaria* **20**(3-4): 253-260.

Callao, M. P., Borrás, J. M., Lopez, A. et Rius, F. X. (1991c). Influence of the state of ripeness of Chardonnay grapes on wine composition. III. Terpenes and carboxylic acids. *Acta Alimentaria* **20**(3-4): 261-268.

Callement, G., Bouchet, M., Langlois, D., Etievant, P. et Salles, C. (2001). Odor intensity measurements in gas chromatography-olfactometry using cross modality matching: evaluation of training effects. *in: Gas chromatography-olfactometry. The state of the art.* A. C. Society. Washnigton, DC, Leland, J.V., Schieberle, P., Buettner, A. and Acree, T.E.: 172-186.

Candelon, M., Ballester, J., Uscidda, N., Blanquet, J. et Le Fur, Y. (2004). Sensory methodology developed for the investigation of Sciaccarello wine concept. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **38**(2): 147-154.F

Casamayor, P. (1998). L'école de la dégustation, *Hachette livre*. 271 p

Casimir, D. J. et Whitfield, F. B. (1978). Flavour impact values : a new concept for assigning numerical values for the potency of individual flavour components and their contribution to the overall flavour profile. *in: Symposium. Aromastoffe in Früchten und Fruchtsäften.* Bern: 325-347.

Chamba, J. F., Delacroixbuchet, A., Berdague, J. L. et Clement, J. F. (1994). A Comprehensive Approach of Cheese Characterisation: The Example of Beaufort Cheese. *Sciences des Aliments* **14**(5): 581-590.

Charles, M., Martin, B., Ginies, C., Etievant, P., Coste, G. et Guichard, E. (2000). Potent aroma compounds of two red wine vinegars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**: 70-77.

Chassagne, D., Ramirez, G., Debaufort, F., Feuillat M., Voilley A. et Charpentier, C. (2003). Transferts de matière à l'interface bois/vin: sorption de composés d'arôme. *in: Oenologie 2003, VII Symposium International d'oenologie.* D. R. G. (Eds.) Lonvaud-Funel A., Darriet P., Paris, France, Tec & Doc, Lavoisier: 504-507.

Chisholm, M. G., Guiher, L. A., Vonah, T. M. et Beaumont, J. L. (1994). Comparison of some French-American hybrid wines with white Riesling using gas chromatography olfactometry. *American Journal of Enology and Viticulture* **45**(2): 201-212.

Chollet, S. et Valentin, D. (2000). Le degré d'expertise a-t-il une influence sur la perception olfactive ? Quelques éléments de réponse dans le domaine du vin. *L'Année psychologique* **100**: 11-36.

Chrea, C., Valentin, D., Sulmont-Rossé, C., Ly Mai, H., Hoang Nguyen, D. et Abdi, H. (2003). Culture and odor characterization agreement between cultures depends upon the odors. *The 5th pangborn Sensory science Symposium. A sensory Revolution, Boston (USA).*

Christensen, K. R. et Reineccius, G. A. (1995). Aroma extract dilution analysis of aged cheddar cheese. *Journal of Food Science* **60**(2): 218-220.

Clemente-Jimenez, J. M., Mingorance-Cazorla, L., Martinez-Rodriguez, S., Las Heras-Vázquez, F. J. et Rodriguez-Vico, F. (2004). Molecular characterization and oenological properties of wines yeasts isolated during spontaneous fermentation of six varieties of grape must. *Food Microbiology* **21**: 149-155.

Conner, J., Reid, K. et Richardson, G. (2001). SPME analysis of flavor components in the headspace of scotch whiskey and their subsequent correlation with sensory perception. *in: Gas chromatography-olfactometry. The state of the art.* A. C. Society. Washnigton, DC, Leland, J.V., Schieberle, P., Buettner, A. and Acree, T.E.: 113-122.

Cormier, F., Raymond, Y., Champagne, C. P. et Morin, A. (1991). Analysis of odor-active volatiles from *Pseudomonas fragi* grown in milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **39**(1): 159-161.

Cunningham, D. G., Acree, T. E., Barnard, J., Butts, R. M. et Braell, P. A. (1986). Charm analysis of apple volatiles. *Food Chemistry* **19**: 137-147.

Czerny, M., Mayer, F. et Grosch, W. (1999). Sensory study on the character impact odorants of roasted Arabica coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**(2): 695-699.

D

da Silva, M. A. A. P., Lundahl, D. S. et McDaniel, M. R. (1994). The capability and psychophysics of OSME: a new GC-olfactometry technique. *in: Trends in flavour research*. H. Maarse and D. G. Van der heij, Elsevier science B.V.: 191-209.

Dacremont, C. et Vickers, Z. (1994). Concept matching technique for assessing importance of volatile compounds for cheddar cheese aroma. *Journal of Food Science* **59**(5): 981-985.

Darriet, P., Lavigne, V., Boidron, J.-N. et Dubourdieu, D. (1991). Caractérisation de l'arome variétal des vins de Sauvignon par couplage chromatographie en phase gazeuse-odométrie. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **25**(3): 167-174.

Darriet, P., Tominaga, T., Lavigne, V., Boidron, J. N. et Dubourdieu, D. (1995). Identification of a powerful aromatic component of *Vitis vinifera L. var. Sauvignon* wines: 4-Mercapto-4-methylpentan-2-one. *Flavour and Fragrance Journal* **10**(6): 385-392.

De La Presa-Owens, C. et Noble, A. C. (1997). Effect of storage at elevated temperatures on aroma of Chardonnay wines. *American Journal of Enology and Viticulture* **48**(3): 310-316.

Debonneville, C., Orsier, B., Flament, I. et Chaintreau, A. (2002). Improved Hardware and software for quick gas chromatography-olfactometry using charm and GC-"SNIF" Analysis. *Anal. Chem.* **74**: 2345-2351.

Delahunty, C. M., Piggot, J. R., Conner, J. M. et Paterson, A. (1996). Comparative volatile release from traditional and reduced-fat cheddar cheeses upon mastication in the mouth. *Italian Journal of Food Science* **8**(2): 89-98.

Delort-Laval (1994). Préface. *Science des Aliments* **14**: 557-571.

Dictionnaire Fondamental de la Psychologie (1997). Larousse

Doty, R., Shaman, P., Kimmelman, C. et Dann, M. (1984). University of Pennsylvania smell identification test : a rapid quantitative olfactory function test for the clinic. *Laryngoscope* **94**: 176-178.

E

Ekman, G., Berglund, B., Berglund, U. et Lindvall, T. (1967). Perceived intensity of odor as a function of time of adaptation. *Scandinavian Journal of Psychology* **8**: 177-186.

Engel, E., Baty, C., Lecorre, D., Souchon, I. et Martin, N. (2002). Flavor-active compounds potentially implicated in cooked cauliflower acceptance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**(22): 6459-6467.

Escrache, I., Serra, J. A., Guardiola, V. et Mulet, A. (1999). Composition of medium volatility (Simultaneous distillation-SDE) aromatic fraction of pressed, uncooked paste cheese (Mahon Cheese). *Journal of Food Composition and Analysis* **12**: 63-69.

Escudero, A., Charpentier, M. et Etiévant, P. (2000). Characterization of aged champagne wine aroma by GC-O and descriptive analyses. *Sciences des Aliments* **20**(3): 331-346.

Escudero, A. et Etiévant, P. (1999). Effect of antioxidants on the flavor characteristics and the gas chromatography/olfactometry profiles of Champagne extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**(8): 3303-3308.

Escudero, A., Gogorza, B., Melus, M. A., Ortin, N., Cacho, J. et Ferreira, V. (2004). Characterization of the aroma of a wine from Maccabeo. Key role played by compounds with low odor activity values. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**(11): 3516-3524.

Etiévant, P., Moio, L., Guichard, E., Langlois, D., Lesschaeve, I., Schlich, P. et Chambellant, E. (1994). Aroma extract dilution analysis (AEDA) and the representativeness of the odour of food extracts. *Trends in Flavour Research*: 179-190.

Etiévant, P. X. (2002). Odour intensity evaluation in GC-olfactometry by finger span method. *in: Analysis of taste and aroma*. J. F. a. L. Jackson, H. F. Berlin, Springer Verlag: 223-237.

Etiévant, P. X., Callement, G., Langlois, D., Issanchous, S. et Coquibus, N. (1999). Odour intensity evaluation in gas chromatography-olfactometry by finger span method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**: 1673-1680.

Etiévant, P. X., Issanchou, S. N. et Bayonove, C. L. (1983). The flavour of Muscat wine: the sensory contribution of some volatile compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **34**(5): 497-504.

F

Fechner, G. T. (1860). Elemente der psychophysik. *Heipzig (réédité en 1964 par Bronset, Amsterdam), Breitkopf und Hartel*

Fenaroli, G. (1975). Fenaroli's handbook of flavor ingredients Publisher: Cleveland : CRC Press

Ferreira, A. C. S., Hogg, T. et de Pinho, P. G. (2003). Identification of key odorants related to the typical aroma of oxidation-spoiled white wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **51**(5): 1377-1381.

Ferreira, V., Aznar, M., Lopez, R. et Cacho, J. (2001). Quantitative gas chromatography - olfactometry carried out at different dilutions of an extract. Key differences in the odor profiles of four high-quality Spanish aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**(10): 4818-4824.

Ferreira, V., Henandez-Orte, P., Escudero, A., Lopez, R. et Cacho, J. (1999). Semipreparative reversed - phase liquid chromatographic fractionation of aroma extracts from wine and other alcoholic beverages. *Journal of Chromatography A* **864**: 77-88.

Ferreira, V., Ortin, N., Escudero, A., Lopez, R. et Cacho, J. (2002). Chemical characterization of the aroma of Grenache Rosé wines: aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**: 4048-4054.

Ferreira, V., Pet'ka, J., Aznar, M. (2002) Aroma extract dilution analysis. Precision and optimal experimental desing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**: 1508-1514.

Ferreira, V., Pet'ka, J., Aznar, M. et Cacho, J. (2003) Quantitative gas chromatography-olfactometry. analitical characteristics of a panel of judges using a simple quantitative scale as gas chromatography detector. *Journal of Chromatography A*. 169-178

Feuillat, M. (1992). Spécificité de l'élaboration des grands Vins blancs de Bourgogne. *Revue des Oenologues* **65**(S): 47-50.

Forss, D. A. et Holloway, G. L. (1967). Recovery of Volatile Compounds from Butter Oil. *Journal of American Oil Chemical Society* **44**: 572-575.

Frank, D. C., Owen, C. M. et Patterson, J. (2004). Solid phase microextraction (SPME) combined with gas-chromatography and olfactometry-mass spectrometry for characterization of cheese aroma compounds. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* **37**: 139-154.

Friedrich, J. E. et Acree, T. E. (1998). Gas chromatography olfactometry (GC/O) of dairy products. *International Dairy Journal* **8**(3): 235-241.

Friedrich, J. E., Acree, T. E. et Lavine, E. H. (2001). Selecting standards for gas chromatography-olfactometry. *in: Gas chromatography-olfactometry. The state of the art.* J. V. Leland, Schieberle, P., Buettner, A. and Acree, T.E. New Orleans, USA, American Chemical Society, Washington, DC: 148-155.

Frijters, J. E. R. (1978). A critical analysis of the odour unit number and its use. *Chemical Senses and Flavour* **3**: 227-233.

Fu, S. G., Yoon, Y. et Bazemore, R. (2002). Aroma-active components in fermented bamboo shoots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**(3): 549-554.

Fuller, G. H., Steltenkamp, R. et Tisserand, G. A. (1964). The gas chromatograph with human sensors: perfumer model. *Annals of the New York Academy of Science* **116**: 700-711.

G

Galet, P. (1990). Cépages et vignobles de France : L'ampélographie française. *Montpellier*.100 p.

Galet, P. (1994). Le chardonnay. *Revue des Oenologues* **72**: 49-50.

Garcia-Parpet, M. F. (2001). Le terroir, le cépage et la marque. *Cahiers d'économie et sociologie rurales* **60-61**: 150-180.

Goodner, K. L., Jella, P. et Rouseff, R. L. (2000). Determination of Vanillin in Orange, Grapefruit, Tangerine, Lemon, and Lime Juices Using GC-Olfactometry and GC-MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**(7): 2882-2886.

Green, D. M. et Swets, J. A. (1966). Signal detection theory and psychophysics. *New York*

Griep, M. I., Borg, E., Collys, K. et Massart, D. L. (1998). Category ratio scale as an alternative to magnitude matching for age-related taste and odour perception. *Food Quality and Preference* **9**(1/2): 67-72.

Grosch, W. (2000). Specificity of the human nose in perceiving food odorants. *in: Frontiers of flavour science.* P. Schieberle and K. H. Engel. Garching, Germany.

Grosch, W. (2001). Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission. *Chemical Senses* **26**(5): 533-545.

Guadagni, D., Okano, S., Buttery, G. et Burr, H. (1966). Correlation of sensory and gas-liquid chromatographic measurement of apple volatiles. *Food Technology*: 166-169.

Guichard, E.; Schlich, P.; Issanchou, S. (1990) Composition of apricot aroma : Correlations between sensory and instrumental data. *Journal of Food Science*, **55**, 735-738.

Guichard, E. et Issanchou, S. (1983). Extraction of volatile compounds from raspberry by different methods. Application of principal component analysis to gas chromatographic data. *Sciences des Aliments* **3**: 427-438.

Guichard, H., Guichard, E., Langlois, D., Issanchou, I. et Abbott, N. (1995). GC sniffing analysis : olfactive intensity measurement by two methods. *Lebensmittel Untersuchung und Forschung* **201**: 344-350.

Guth, H. (1997a). Identification of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **45**(8): 3022-3026.

Guth, H. (1997b). Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **45**(8): 3027-3032.

Guth, H. (1998). Comparison of different white wine varieties in odor profiles by instrumental analysis and sensory studies. *in: Chemistry of wine flavor, ACS symposium. A.* L. Waterhouse and S. E. Ebeler. Washington, American Chemical Society. **714**: 39-53.

Guth, H. et Grosch, W. (1994). Identification of the character impact odorants of stewed beef juice by instrumental analyses and sensory studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **42**(12): 2862-2866.

Guyot, C., Bonnafont, C., Lesschaeve, I., Issanchou, S., Voilley, A. et Spinnler, H. E. (1996). Effect of fat content and odor intensity of three aroma compounds in model emulsions : δ -decalactone, diacetyl , and butyric acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **44**: 2341-2348.

H

Hanaoka, K., Sieffermann, J. M. et Giampaoli, P. (2000). Effects of the sniffing port air makeup in gas chromatography-olfactometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**: 2368-2371.

Homa, D. (1978). Abstraction of Ill-defined form. *Journal of Experimental Psychology: Human Learning and Memory* **4**(5): 407-416.

Homa, D. et Cultice, J. (1984). Role of feedback, category size, and stimulus distortion on the acquisition and utilization of Ill-defined categories. *Journal of Experimental Psychology: Human Learning and Memory* **10**(1): 83-94.

Homa, D. et Vosburgh, R. (1976). Category breadth and the abstraction of prototypical information. *Journal of Experimental Psychology : Human Learning and Memory* **2**(3): 322-330.

Hughson, A. L. et Boakes, R. A. (2001). Perceptual and cognitive aspects of wine expertise. *Australian Journal of Psychology* **53**(2): 103-108.

Hummel, T., Sekinger, B., Wolf, S. R., Pauli, E. et Kobal, G. (1997). "Sniffin'Sticks": olfactory performance assessed by the combined testing of odor identification, odor discrimination, and olfactory thresholds. *Chemical Senses* **22**: 39-52.

I

Issanchou, S., Lesschaeve, I. et Köster, E. P. (1995). Screening individual ability to perform descriptive analysis of food products: basic statements and application to a camembert cheese descriptive panel. *Journal of Sensory Studies* **10**: 349-368.

J

Jaubert, J. N., Gordon, G. et Doré, J. C. (1987a). Une organisation du champ des odeurs. Deuxième partie : modèle descriptif de l'organisation de l'espace odorant. *Parfums, Cosmétiques, Arômes* **78**(décembre): 71-82.

Jaubert, J. N., Gordon, G. et Doré, J. C. (1987b). Une organisation du champ des odeurs. Première partie : recherche des critères objectifs. *Parfums, Cosmétiques, Arômes* **77**(Octobre): 53-56.

K

Kerscher, R. et Grosch, W. (1997). Comparative evaluation of potent odorants of boiled beef by aroma extract dilution and concentration analysis. *Zeitschrift Fur Lebensmittel - Untersuchung und - Forschung A - Food Research and Technology* **204**(1): 3-6.

Kirchhoff, E. et Schieberle, P. (2001). Determination of key aroma compounds in the crumb of a three-stage sourdough rye bread by stable isotope dilution assays and sensory studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**(9): 4304-4311.

Kirchhoff, E. et Schieberle, P. (2002). Quantitation of odor-active compounds in rye flour and rye sourdough using stable isotope dilution assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**(19): 5378-5385.

Kotseridis, Y. et Baumes, R. (2000). Identification of impact odorants in Bordeaux red grape juice, in the commercial yeast used for its fermentation, and in the produced wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**(2): 400-406.

Kotseridis, Y., Razungles, A., Bertrand, A. et Baumes, R. (2000). Differentiation of the aromas of Merlot and Cabernet Sauvignon wines using sensory and instrumental analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**(11): 5383-5388.

Kruskal, J. B. et Wish, M. (1990). Multidimensionnal scaling. *Beverly Hills and London*

Kubickova, J. et Grosch, W. (1997). Evaluation of potent odorants of Camembert cheese by dilution and concentration techniques. *International Dairy Journal* **7**(1): 65-70.

L

Lablanque, O., Snackers, G., Cantagrel, R. et Ferrari, G. (2002). Characterisation of young cognac spirit aromatic quality. *Analytical Chemistry* **458**: 191-196.

Labows, J. N. et Wysocki, C. J. (1984). Individual differences in odor perception. *Perfumer and Flavorist* **9**: 21-26.

Langlois, D., Etiévant, P. X., Pierron, P. et Jorrot, A. (1996). Sensory and instrumental characterisation of commercial tomato varieties. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung* **203**(6): 534-540.

- Lassaut, B.** (2003). L'articulation entre analyse historique et évaluation sensorielle pour établir le caractère spécifique d'un produit. L'exemple des Rillettes du Mans et de la Sarthe. *Industries Alimentaires et Agricoles*: 16-20.
- Laurent, M.-H., Henick-Kling, T. et Acree, T. E.** (1994). Changes in the aroma and odor of Chardonnay wine due to malolactic fermentation. *Die Wein Wissenschaft* **49**(1): 3-10.
- Lautel, R.** (1992). Rôle du sol sur la typicité du chardonnay. *Revue des Oenologues* **65**(S): 11-12.
- Lavit, C.** (1988). Analyse conjointe de tableaux quantitatifs. *Eds Masson*, Paris.
- Lawless, H. T. et Glatter, S.** (1990). Consistency of multidimensional scaling models derived from odor sorting. *Journal of Sensory Studies* **5**: 217-230.
- Le Fur, Y.** (1998). Contribution à la connaissance aromatique des vins de Chardonnay de Bourgogne. Etude des potentialités olfactives de quatre composés volatils : le cinnamate d'éthyle, le guaiacol, le cyclotène et le maltol. Dijon, Université de Bourgogne: 247.
- Le Fur, Y., Mercurio, V., Moio, L., Blanquet, J. et Meunier, J. M.** (2003). A new approach to examine the relationships between sensory and gas chromatography-olfactometry data using generalized procrustes analysis applied to Six French Chardonnay wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **51**(2): 443-452.
- Le Guen, S.** (2000). Caractérisation de l'arôme des moules (*Mytilus edulis*) par analyse sensorielle, chromatographique et olfactométrique., Université de Nantes, France: 215 p.
- Le Guen, S., Prost, C. et Demaimay, M.** (2000a). Characterization of odorant compounds of mussels (*Mytilus edulis*) according to their origin using gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **896**(1-2): 361-371.
- Le Guen, S., Prost, C. et Demaimay, M.** (2000b). Critical comparison of three olfactometric methods for the identification of the most potent odorants in cooked mussels (*Mytilus edulis*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**(4): 1307-1314.
- Le Guen, S., Prost, C. et Demaimay, M.** (2001). Evaluation of the representativeness of the odor of cooked mussel extracts and the relationship between sensory descriptors and potent odorants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**(3): 1321-1327.
- Le Quere, J. L., Septier, C., Demaizières, D. et Salles, C.** (1996). Identification and sensory evaluation of the character-impact compounds of goat cheese flavour. *in: Flavour Science : Recent developments*. D. S. Mottram. Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 325-330.
- Lee, G. H., Suriyaphan, O. et Cadwallader, K. R.** (2001). Aroma components of cooked tail meat of American lobster (*Homarus americanus*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**(9): 4324-4332.
- Lee, S. J. et Noble, A. C.** (2003). Characterization of odor-active compounds in Californian Chardonnay wines using GC-olfactometry and GC-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **51**(27): 8036-8044.
- Lermusieau, G., Bulens, M. et Collin, S.** (2001). Use of GC-olfactometry to identify the hop aromatic compounds in beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* : **49**(8): 3867-3874.
- Letablier, M.-T. et Nicolas, F.** (1994). Genèse de la "Typicité". *Science des Aliments* **14**: 541-556.

Linden, G. et Chamba, J.-F. (1994). La typicité des fromages : une réalité, un objectif. *Science des Aliments* **14**: 573.

Lindsay, R. C. et Norman, D. A. (1977). Human information processing : an introduction to psychology. *in*. new York, Academic Press: 286-308.

Linssen, J. P. H., Janssens, J. L. G. M., Roozen, J. P. et Posthumus, M. A. (1993). Combined gas chromatography and sniffing port analysis of volatile compounds of mineral water packed in laminated packages. *Food Chemistry* **46**: 367-371.

Lopez, R., Ortin, N., Perez-Trujillo, J. P., Cacho, J. et Ferreira, V. (2003). Impact odorants of different young white wines from the Canary Islands. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **51**(11): 3419-3425.

M

Maarse, H., Visscher, C. A., Willemsens, L. C. et Boelens, M. H. (1992). Volatile compounds of Food : Qualitative and Quantitative Data. *Zeist, The Netherlands, TNO Biotechnology and Chemistry Institute*

MacFie, H. J., Bratchell, N., Greenhoff, K. et Vallis, L. (1989). Designs to balance the effect of order of presentation and first-order carry-over effects in hall tests. *Journal of Sensory Studies* **4**: 129-148.

Martin, B., Etiévant, P. X., Le Quéré, J. L. et Schlich, P. (1992). More clues about sensory impact of sotolon in some flor sherry wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **40**(3): 475-478.

Martineau, B., Henick-Kling, T. et Acree, T. (1995). Reassessment of the influence of malolactic fermentation on the concentration of diacetyl in wines. *American Journal of Enology and Viticulture* **45**(3): 385-388.

Mayol, A. R. et Acree, T. A. (2001). Advances in gas chromatography-olfactometry. *in: Gas chromatography-olfactometry. The state of the art.* J. V. Leland, Schieberle, P., Buettner, A. and Acree, T.A., American Chemical Society. **ACS symposium series 782**.

McDaniel, M. R., Miranda-Lopez, R., Watson, B. T., Micheals, N. J. et Libbey, L. M. (1989). Pinot noir aroma : a sensory/gas chromatographic approach. *Flavors and off-flavors, Proceedings of the 6th International Flavor Conference, Rethymmon, Crete (Greece), Elsevier Science*.

Mehinagic, E., Prost, C. et Demaimay, M. (2003). Representativeness of apple aroma extract obtained by vacuum hydrodistillation: Comparison of two concentration techniques. *Journal of Food Science* **68**(8): 2411-2415.

Mervis, C. B. et Rosch, E. (1981). Categorization of natural objects. *Annual Reviews of Psychology* **32**: 89-115.

Miranda-Lopez, R., Libbey, L. M., Watson, B. T. et McDaniel, M. R. (1992). Odor analysis of Pinot Noir wines from grapes of different maturities by a gas chromatography-olfactometry technique (Osme). *Journal of Food Science* **57**(4): 985-1019.

Mistry, B. S., Reineccius, T. et Olson, L. (1997). Gas-chromatography-olfactometry for the determination of key odorants in foods. *in: Techniques for Analysing Food Aroma*. R. Marsili. New York, Basel, Hong Kong, Marcel Dekker, Inc.: 265-292.

Moio, L., Chambellent E., Lesschaeve I., Issanchou, S., Schlich, P., et Etiévant, P. (1995). Production of representative wine extracts for chemical and olfactory analysis. *Italian Journal of Food Science.*, **3**, 265-278.

Moio, L., Schlich, P. et Etievant, P. (1994). Aquisition et analyse d'aromagrammes de vins de Bourgogne issus du cépage Chardonnay. *Science des Aliments* **14**(5): 601-608.

Moio, L., Schlich, P., Issanchou, S., Etiévant, P. X. et Feuillat, M. (1993). Description de la typicité aromatique de vins de Bourgogne issus du cépage Chardonnay. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **27**: 179-189.

N

Noble, A. C. et Ebeler, S. E. (2002). Use of multivariate statistics in understanding wine flavor. *Food Reviews International* **18**(1): 1-21.

Noble, A. C., Flath, R. A. et Forrey, R. R. (1980). Wine headspace analysis. Reproducibility and application to varietal classification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **28**(2): 346-353.

O

O'Mahony, M. (1988). Sensory difference and preference testing: the use of signal detection measures. *in: Applied Sensory Analysis of Foods*. B. R. C.R.C. Press, FL., H. Moskowitz, ed. I: 148-175.

Ong, P. K. C. et Acree, T. E. (1999). Similarities in the aroma chemistry of Gewurztraminer variety wines and lychee (*Litchi chinesis* Sonn.) fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**(2): 665-670.

Ong, P. K. C., Acree, T. E. et Lavin, E. H. (1998). Characterization of volatiles in rambutan fruit (*Nephelium lappaceum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **46**(2): 611-615.

Ong, P. K. C. et Acree, T. E. A. (1998). Gas chromatography/olfactory Analysis of Lychee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **46**: 2282-2286.

Ott, A., Fay, L. B. et Chaintreau, A. (1997). Determination and origin of the aroma impact compounds of yogurt flavour. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **45**(3): 850-858.

P

Paloc, J., Torres, P., Seguin, A., Pages, J., Bayonove, C. et Baumes, R. (1993). Caractéristiques aromatiques des cépages Muscats à petits grains et Muscats d'Alexandrie dans les V.D.N. Connaissance aromatique des cépages et qualité des vins. *Actes du symposium International. Ed: Revue Française d'oenologie*: 40-46.

Parliment, T. H. (1997). Solvent extraction and distillation techniques. *in: Techniques for Analyzing Food Aroma*. R. Marsili. 270 Madison Ave/New York/NY 10016, Marcel Dekker: 1-26.

Parr, W. V., Heatherbell, D. et White, K. G. (2002). Demystifying wine expertise : olfactory threshold, perceptual skill and semantic memory in expert and novice wine judges. *Chemical Senses* **27**: 747-755.

Pennarun, A. L., Prost, C. et Demaimay, M. (2001). Optimization of vacuum distillation methods for the extraction of volatile compounds of oysters *Crassostreas gigas*. *in: Food Flavors and Chemistry : Advances of the New Millenium*. T. G. House. Cambridge,

U. K., A.H. Spanier, F. Shahidi, T.H. Parliment, C. Mussinan, C.T. Ho, E.T. Contis (coord.): 380-385.

Pennarun, A.-L., Prost, C. et Demaimay, M. (2002). Aroma Extracts from Oyster *Crassostrea gigas*: Comparison of Two Extraction Methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**(2): 299-304.

Pennarun, A.-L., Prost, C., Haure, J. et Demaimay, M. (2003). Comparison of Two Microalgal Diets. 2. Influence on Odorant Composition and Organoleptic Qualities of Raw Oysters (*Crassostrea gigas*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **51**(7): 2011-2018.

Peterson, D. G. et Reineccius, G. A. (2003). Characterization of the volatile compounds that constitute fresh sweet cream butter aroma. *Flavour and Fragrance Journal* **18**: 215-220.

Piggott, J. R., (1990). Relating sensory and chemical data to understand flavor. *Journal of sensory studies* **4**: 261-272.

Pihlsgård, P., Leufvén, A. et Lingnert, H. (2001). Aroma compounds in the production of liquid beet sugar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**: 3875-3580.

Piombino, P., Nicklaus, S., Le Fur, Y., Moio, L. et Le Quéré, J. L. (2004). Selection of products presenting given flavor characteristics : an application to wine. *American Journal of Enology and Viticulture* **55**(1): 27-34.

Piveteau, F., Le Guen, S., Gandemer, G., Baud, J. P., Prost, C. et Demaimay, M. (2000). Aroma of Fresh Oysters *Crassostrea Gigas*: Composition and Aroma Notes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**: 4851-4857.

Plotto, A., Mattheis, J. P., Lundahl, D. S. et Mc Daniel, M. R. (1998). Validation of gas chromatography olfactometry, results for "Gala" apples by evaluation of aroma-active compound mixtures. *in: Flavor analysis : developments in isolation and characterization*. C. J. Mussinan and M. J. Morello. Washington D.C. Sympo, Amer.chem.soc. **705**: 290-302.

Plotto, A. et Mc Daniel, M. R. (2000). Characterisation of changes in "gala" apple aroma during storage using osme analysis, a gas chromatography-olfactometry technique. *Journal of American Society of Horticulture Science* **125**(6): 714-722.

Pollien, P., Ott, A., Montigon, F., Baumgartner, M., Munoz-Box, R. et Chaintreau, A. (1997). Hyphenated headspace-gas chromatography-sniffing technique : screening of impact odorants and quantitative aromagram comparisons. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **45**(7): 2630-2637.

Pollien, P., Fay, L., Baumgartner, M. et Chaintreau, A. (1999). First attempt of odorant quantitation using gas chromatography-olfactometry. *Annals of Chemistry*. **71**, 5391-5397.

Preininger, M. et Grosch, W. (1994). Evaluation of key odorants of the neutral volatiles of Emmentaler cheese by the calculation of odour activity values. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* **27**: 237-244.

Priser, C. (1997). Contribution à la caractérisation objective de l'arôme de vins de champagne par des méthodes sensorielles et physico-chimiques. Dijon, Université de Bourgogne: 112 p.

Priser, C., Etievant, P. X., Nicklaus, S. et Brun, O. (1997). Representative champagne wine extracts for gas chromatography olfactometry analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **45**(9): 3511-3514.

R

Rabaud, N. E., Ebeler, S. E., Ashbaugh, L. L. et Flocchini, R. G. (2002). The application of thermal desorption GC/MS with simultaneous olfactory evaluation for the characterization and quantification of odor compounds from a dairy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**(18): 5139-5145.

Ramirez Ramirez, G. R., Lubbers, S., Charpentier, C., Feuillat, M., Voilley, A. et Chassagne, D. (2001). Aroma compound sorption by oak wood in a model wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**(8): 3893-3897.

Rega, B., Fournier, N. et Guichard, E. (2003). Solid phase microextraction (SPME) of orange juice flavor: Odor representativeness by direct gas chromatography olfactometry (D-GC-O). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **51**(24): 7092-7099.

Richard, H. M. J. et Etievant, P. (1997). Representativity of the aroma extracts made in the laboratory. *Rivista Italiana EPPOS*: 306-325.

Robert, L. p. (1993). Dictionnaire de la langue française. *Montréal*

Rojas, V., Gil, J. V., Pinaga, F. et Manzanares, P. (2003). Acetate ester formation in wine by mixed cultures in laboratory fermentations. *International Journal of Food Microbiology* **86**: 181-188.

Romano, P., Fiore, C., Paraggio, M., Caruso, M. et Capece, A. (2003). Function of yeast species and strains in wine flavour. *International Journal of Food Microbiology* **86**: 169-180.

Rosch, E. et Mervis, C. B. (1975). Family resemblances: Studies in the internal structure of categories. *Cognitive Psychology* **7**: 573-605.

Rothe, M. et Thomas, B. (1963). Aroma of bread. Evaluation of chemical taste analyses with the aid of threshold value. *Z Lebensmittel Untersuchung und Forschung* **119**: 302-310.

Rouseff, R., Prashanthi, J., Bazemore, R. et Yang, J. J. (2001). Aroma active internal standards for gas chromatography-olfactometry of grapefruit juices. *in: Gas chromatography-olfactometry. The state of the art.* J. V. Leland, Schieberle, P., Buettner, A. and Acree, T.E. New Orleans, USA, American Chemical Society, Washington, DC: 73-87.

S

Salette, J. (1997). La typicité : une notion nouvelle au service du produit, de ceux qui l'élaborent, et de ceux qui le consomment en l'appréciant. *Revue des Oenologues* **85**: 12-13.

Sarrazin, C., Le Quéré, J. L., Gretsche, C. et Liardon, R. (2000). Representativeness of coffee aroma extracts: a comparison of different extraction methods. *Food Chemistry* **70**(1): 99-106.

Sauvageot, F. (1975). L'analyse sensorielle : outil scientifique ? *Cahier de nutrition et diététique* **X**(10): 26-44.

Sauvageot, F. (1994). Les sciences de l'aliment et le concept de typicité ou le chercheur en sciences de la nature a-t-il quelque chose à déclarer sur la typicité d'un produit alimentaire. *Science des Aliments* **14**: 557-571.

Sauvageot, F. et Vivier, P. (1997). Effects of Malolactic Fermentation on Sensory Properties of Four Burgundy Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **48**(2): 187-192.

Schieberle, P. (1996). Odour-active compounds in moderately roasted sesame. *Food Chemistry* **55**(2): 145-152.

Schieberle, P., Gassenmeier, K., Guth, H., Sen, A. et Grosch, W. (1993). Character impact odour compounds of different kinds of butter. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* **26**: 347-356.

Schieberle, P. et Hofmann, T. (1997). Evaluation of the character impact odorants in fresh strawberry juice by quantitative measurements and sensory studies on model mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **45**(1): 227-232.

Schlich, P. et Moio, L. (1994). Correlation entre les profils aromatiques et les aromagrammes de vins de Bourgogne issus du cepage Chardonnay. *Sciences des Aliments* **14**(5): 609-615.

Schnermann, P. et Schieberle, P. (1997). Evaluation of key odorants in milk chocolate and cocoa mass by aroma extract dilution analyses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **45**(3): 867-872.

Sefton, M. A., Francis, I. L. et Williams, P. J. (1993). The volatile composition of Chardonnay juices: a study by flavor precursor analysis. *American Journal of Enology and Viticulture* **44**(4): 359-370.

Sérot, T., Prost, C., Visan, L. et Burcea, M. (2001). Identification of the main odor active compounds in musts from French and Romanian hybrids from three olfactometry methods. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **46**(4): 1909-1914.

Simpson, R. F. et Miller, G. C. (1984). Aroma composition of Chardonnay wine. *Vitis* **23**: 143-158.

Singleton, V. L. (1961). An extraction technique for recovery of flavors, pigments and other constituents from wines and other aqueous solutions. *American Journal of Enology and Viticulture* **12**(1): 1-6.

Solomon, G. E. A. (1997). Conceptual change and wine expertise. *The Journal of the Learning Sciences* **6**: 41-60.

Spillman, P. J. (1997). Oak wood contribution to wine aroma, Université d'Adélaïde.

Stevens, S. S. (1961). To honor Fechner and repeal his law: A power function, not a log function, describes the operating characteristic of a sensory system. *Science* **133**: 80-86.

Stevens, S. S. (1975). Cross-modality matching. *in: Wiley JS psychophysics*. Wiley. new York: 99-133.

Stevens, S. S. et Stone, G. (1959). Finger span: Ratio scale, category scale, and JND scale. *Journal of Experimental Psychology* **57**(3): 91-95.

Stone, H. et Sidel, J. L. (1985). Sensory Evaluation Practices. London, Academic Press

T

Tairu, A. O., Hofmann, T. et Schieberle, P. (2000). Studies on the key odorants formed by roasting of wild mango seeds (*Irvingia gabonensis*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**(6): 2391-2394.

Taylor, A. J. et Linforth, R. S. T. (1994). Methodology for measuring volatile profiles in the mouth and nose during eating. *in: Trends in Flavour Research*. H. Maarse and D. G. van der Heij. Amsterdam, Elsevier Science: 3-14.

Teil, G. (2001). La production du jugement esthétique sur les vins par la critique vinicole. *Sociologie du travail* **43**: 67-89.

Tominaga, T., Darriet, P. et Dubourdieu, D. (1996). Identification of 3-mercaptopropanol acetate in Sauvignon wine, a powerful aromatic compound exhibiting box-tree odor. *Vitis* **35**(4): 207-210.

Touraille, C. (1998). Evaluation sensorielle. Manuel méthodologique. 2^{ème} édition. Londres, Tec & Doc Lavoisier.353

Towey, J. P. et Waterhouse, A. L. (1996a). Barrel-to-barrel variation of volatile oak extractives in barrel-fermented Chardonnay. *American Journal of Enology and Viticulture* **47**(1): 17-20.

Towey, J. P. et Waterhouse, A. L. (1996b). The extraction of volatile compounds from french and american oak barrels in Chardonnay during three successive vintages. *American Journal of Enology and Viticulture* **47**(2): 163-172.

U

Ullrich, F. et Grosch, W. (1987). Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linoleic acid. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung* **184**: 277-282.

V

Valentin, D., Chollet, S. et Abdi, H. (2003). Les mots du vin : experts et novices différencient-ils quand ils décrivent des vins ? *Corpus* **2**: 183-200.

Van den Dool, H. et Kratz, P. D. (1963). A generalisation of the retention index system including linear temperatures programmed gas-liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography* **11**: 463-471.

Van Gemert, L. J. (1981). Coordination of sensory and instrumental analysis. *in: Isolation, separation and identification of volatile compounds in aroma research*. M. H. and B. R. Berlin, Akademie-Verlag: 240-258.

van Ruth, S. M. (2001). Methods for gas chromatography-olfactometry: a review. *Genetic analysis : biomolecular engineering* **46**: 1-8.

van Ruth, S. M. et O'Connor, C. H. (2001). Evaluation of three gas chromatography-olfactometry methods: comparison of odour intensity-concentration relationships of eight volatile compounds with sensory headspace data. *Food Chemistry* **7**: 1-7.

van Ruth, S. M. et Roozen, J. P. (1994). Gas chromatography/sniffing port analysis and sensory evaluation of commercially dried bell peppers (*Capsicum annuum*) after rehydration. *Food Chemistry* **51**: 165-170.

van Ruth, S. M., Roozen, J. P., Cozijnsen, J. L. et Posthumus, M. A. (1995a). Volatile compounds of rehydrated French beans, bell peppers and leeks. 2. Gas chromatography sniffing port analysis and sensory evaluation. *Food Chemistry* **54**(1): 1-7.

van Ruth, S. M., Roozen, J. P. et Posthumus, M. A. (1995b). Instrumental and sensory evaluation of the flavour of dried french beans (*Phaseolus vulgaris*) influenced by storage conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **69**: 393-401.

van Ruth, S. M., Roozen, J. P., Hollmann, M. E. et Posthumus, M. A. (1996). Instrumental and sensory analysis of the flavor of french beans (*Phaseolus vulgaris*) after different rehydration conditions. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung* **203**: 7-13.

Vermeulen, C. et Collin, S. (2002). Synthesis and sensory properties of Mercaptoaldéhydes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**: 5654-5659.

Versini, G., Dalla Serra, A., Falcetti, M. et Sferlazzo, G. (1992). Rôle du clone, du millésime et de l'époque de la récolte sur le potentiel aromatique du raisin de Chardonnay. *Revue des Oenologues* **65**(S): 19-23.

W

Williams, P. J., Sefton, M. A. et Francis, I. L. (1992). Glycosidic precursors of varietal grape and wine flavor. *in: Flavor Precursor*: 74-86.

Annexes

Annexe 1 : notes de typicité obtenues par évaluation orthonasale (1/2)

| sujets/vins | A1 | S3 | B1 | P1 | S2 | C1 | C12 | C13 | C14 | C15 | C16 | C20 | SS | Y1 | P2 | M1 | H1 | C17 | C18 | C22 | C23 | C24 | C25 | C19 |
|-------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|
| 1 | 1,6 | 3,6 | 2,5 | 4,6 | 0,2 | 1,5 | 1,6 | 6,8 | 1,7 | 3,5 | 1,2 | 0,5 | 0,2 | 2,2 | 1,5 | 0,2 | 1,9 | 2,3 | 0,9 | 1,5 | 2,6 | 4,5 | 2,6 | 1,5 |
| 2 | 7,5 | 0,1 | 1,7 | 3,5 | 0,1 | 4,3 | 6,2 | 6,0 | 6,3 | 5,9 | 0,2 | 2,0 | 0,4 | 5,1 | 6,4 | 1,6 | 4,6 | 6,3 | 2,9 | 8,4 | 8,1 | 9,3 | 5,4 | 4,5 |
| 3 | 5,1 | 5,1 | 2,6 | 8,0 | 5,3 | 5,2 | 2,8 | 2,6 | 0,0 | 8,9 | 5,1 | 10,0 | 5,0 | 0,0 | 2,3 | 3,2 | 0,1 | 6,1 | 7,4 | 0,0 | 9,5 | 0,8 | 5,0 | 5,0 |
| 4 | 2,7 | 4,1 | 2,2 | 8,2 | 0,0 | 4,2 | 3,9 | 2,3 | 0,0 | 6,6 | 4,0 | 2,9 | 0,1 | 3,6 | 2,6 | 2,2 | 2,2 | 4,2 | 5,1 | 1,4 | 4,8 | 8,0 | 4,4 | 5,1 |
| 5 | 4,8 | 7,4 | 7,1 | 2,2 | 0,8 | 9,0 | 0,5 | 8,9 | 5,1 | 9,7 | 7,2 | 2,4 | 1,3 | 7,0 | 7,1 | 2,3 | 2,0 | 1,4 | 2,1 | 8,8 | 8,1 | 7,5 | 2,9 | 2,3 |
| 6 | 8,2 | 6,2 | 2,4 | 8,0 | 1,3 | 6,8 | 9,5 | 3,4 | 5,9 | 5,7 | 4,4 | 6,7 | 2,7 | 2,9 | 8,2 | 0,3 | 5,1 | 6,0 | 1,3 | 9,4 | 5,4 | 5,8 | 5,1 | 5,6 |
| 7 | 7,9 | 4,0 | 3,5 | 6,4 | 0,5 | 9,7 | 8,9 | 6,1 | 6,8 | 9,1 | 2,2 | 0,8 | 0,8 | 3,6 | 8,5 | 2,1 | 5,2 | 7,1 | 9,4 | 8,0 | 7,7 | 1,0 | 7,7 | 9,3 |
| 8 | 0,2 | 1,1 | 3,9 | 0,8 | 0,6 | 3,3 | 7,4 | 3,4 | 1,2 | 1,8 | 4,3 | 0,7 | 0,9 | 3,7 | 3,0 | 0,6 | 0,0 | 3,7 | 4,9 | 0,7 | 0,7 | 7,0 | 0,2 | 2,1 |
| 9 | 0,7 | 6,1 | 3,5 | 4,5 | 1,7 | 7,3 | 8,4 | 3,8 | 5,7 | 5,0 | 8,5 | 4,4 | 3,6 | 3,5 | 5,8 | 4,3 | 6,0 | 7,2 | 6,9 | 5,6 | 5,8 | 2,2 | 4,2 | 8,7 |
| 10 | 2,5 | 0,2 | 7,0 | 5,5 | 1,8 | 8,2 | 7,8 | 9,2 | 6,2 | 7,9 | 8,4 | 0,3 | 1,0 | 3,7 | 1,1 | 0,3 | 2,8 | 6,3 | 8,3 | 6,1 | 1,1 | 7,9 | 6,7 | 6,1 |
| 11 | 0,1 | 2,6 | 6,2 | 5,0 | 0,4 | 2,6 | 3,7 | 0,7 | 7,7 | 9,1 | 0,3 | 8,1 | 0,2 | 1,2 | 4,5 | 0,3 | 1,5 | 7,2 | 0,3 | 8,7 | 5,6 | 8,3 | 2,2 | 7,6 |
| 12 | 5,5 | 5,0 | 3,0 | 6,2 | 3,6 | 6,5 | 6,6 | 5,9 | 5,4 | 2,9 | 3,4 | 9,7 | 8,1 | 4,4 | 5,1 | 3,5 | 9,6 | 5,2 | 5,6 | 3,5 | 7,9 | 7,5 | 3,7 | 8,0 |
| 13 | 2,1 | 3,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 8,1 | 7,6 | 1,0 | 4,7 | 9,1 | 5,0 | 4,1 | 2,4 | 1,9 | 5,0 | 1,6 | 5,2 | 2,1 | 5,1 | 0,1 | 3,7 | 4,0 | 6,3 | 5,7 |
| 14 | 0,9 | 9,5 | 1,2 | 0,2 | 0,0 | 9,9 | 8,4 | 8,7 | 7,1 | 0,0 | 9,1 | 9,9 | 10,0 | 9,8 | 9,1 | 0,0 | 0,0 | 10,0 | 6,5 | 6,9 | 9,8 | 10,0 | 9,7 | 10,0 |
| 15 | 5,2 | 0,1 | 7,8 | 8,3 | 0,0 | 5,8 | 5,8 | 10,0 | 4,4 | 8,2 | 0,3 | 3,9 | 9,3 | 6,1 | 8,0 | 4,5 | 7,7 | 6,5 | 7,0 | 5,3 | 7,9 | 9,4 | 7,5 | 6,2 |
| 16 | 8,2 | 0,0 | 3,9 | 5,1 | 0,0 | 8,3 | 10,0 | 7,1 | 0,0 | 7,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 7,4 | 7,7 | 0,0 | 7,6 | 9,4 | 0,0 | 0,0 | 7,7 | 10,0 | 7,6 | 10,0 |
| 17 | 9,2 | 6,3 | 6,9 | 1,9 | 6,5 | 5,0 | 4,7 | 5,6 | 2,8 | 7,0 | 7,1 | 1,6 | 8,0 | 5,1 | 6,6 | 1,6 | 2,8 | 2,8 | 3,0 | 6,8 | 6,6 | 7,5 | 7,0 | 3,1 |
| 18 | 3,7 | 5,1 | 4,1 | 5,7 | 0,1 | 8,7 | 9,6 | 6,9 | 1,0 | 8,9 | 9,4 | 7,7 | 8,9 | 5,1 | 8,4 | 1,3 | 1,1 | 9,9 | 1,7 | 3,8 | 4,8 | 5,2 | 6,2 | 9,1 |
| 19 | 5,8 | 2,9 | 1,7 | 6,6 | 0,1 | 4,2 | 8,0 | 5,4 | 7,5 | 3,1 | 6,4 | 0,5 | 4,0 | 6,3 | 6,8 | 3,7 | 1,9 | 3,7 | 0,7 | 2,4 | 8,6 | 0,5 | 7,5 | 5,8 |
| 20 | 0,6 | 8,7 | 3,5 | 3,5 | 8,5 | 6,5 | 2,2 | 6,7 | 3,6 | 7,2 | 8,7 | 3,4 | 0,4 | 7,9 | 2,8 | 2,3 | 7,8 | 0,5 | 6,5 | 6,5 | 7,8 | 8,7 | 3,5 | 2,0 |
| 21 | 7,5 | 6,6 | 0,7 | 7,2 | 0,7 | 6,7 | 6,9 | 6,3 | 2,3 | 6,3 | 6,9 | 6,7 | 5,1 | 5,9 | 6,2 | 0,8 | 2,3 | 2,5 | 0,2 | 7,3 | 7,3 | 7,8 | 6,3 | 5,1 |
| 22 | 8,6 | 0,1 | 9,9 | 0,0 | 0,0 | 9,9 | 0,0 | 0,7 | 4,0 | 0,7 | 0,0 | 10,0 | 6,6 | 6,7 | 2,5 | 0,1 | 0,9 | 3,9 | 8,7 | 6,8 | 4,2 | 0,1 | 9,0 | 0,1 |
| 23 | 6,4 | 0,5 | 7,2 | 0,2 | 0,3 | 5,3 | 8,0 | 9,3 | 0,5 | 8,9 | 9,5 | 2,2 | 0,3 | 4,9 | 9,6 | 0,3 | 0,6 | 9,4 | 0,4 | 9,6 | 0,3 | 5,0 | 0,7 | 4,0 |
| 24 | 7,4 | 1,1 | 4,1 | 9,2 | 0,6 | 9,5 | 4,6 | 9,7 | 5,0 | 9,4 | 7,4 | 0,7 | 0,4 | 7,4 | 0,5 | 3,9 | 0,1 | 9,4 | 3,8 | 5,0 | 9,0 | 9,8 | 0,9 | 7,8 |
| 25 | 1,5 | 1,5 | 1,6 | 7,6 | 0,1 | 3,3 | 8,3 | 1,2 | 3,2 | 5,2 | 6,0 | 6,0 | 8,9 | 0,4 | 7,7 | 7,9 | 1,8 | 7,5 | 1,1 | 7,7 | 5,0 | 9,1 | 3,1 | 5,0 |
| 26 | 0,8 | 8,7 | 7,6 | 4,9 | 2,9 | 0,6 | 5,1 | 9,2 | 0,7 | 1,0 | 7,7 | 1,2 | 7,2 | 0,4 | 5,1 | 0,1 | 7,4 | 1,2 | 0,1 | 8,1 | 9,0 | 0,4 | 8,8 | 0,6 |
| 27 | 7,6 | 10,0 | 9,4 | 6,1 | 2,3 | 9,2 | 8,1 | 9,1 | 6,3 | 8,8 | 8,2 | 9,9 | 8,3 | 7,6 | 6,1 | 7,8 | 6,3 | 5,0 | 5,4 | 8,9 | 8,5 | 8,7 | 6,4 | 8,5 |
| 28 | 3,7 | 1,7 | 2,1 | 8,7 | 1,6 | 8,4 | 2,7 | 6,1 | 7,6 | 7,8 | 3,0 | 0,6 | 1,6 | 9,6 | 4,0 | 0,1 | 3,5 | 9,1 | 6,1 | 10,0 | 4,7 | 0,9 | 7,9 | 1,9 |

Annexe 1 : notes de typicité obtenues par l'évaluation orthonasale (suite 2/2)

| sujets/vins | A2 | H2 | B2 | B3 | S4 | C2 | C3 | C4 | C5 | C26 | C27 | C28 | S1 | P3 | Y2 | H3 | C6 | C7 | C8 | C9 | C10 | C11 | C29 | C21 |
|-------------|------|-----|-----|------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 | 3,3 | 2,2 | 6,9 | 5,7 | 0,2 | 0,7 | 1,7 | 4,4 | 1,0 | 6,1 | 2,2 | 6,6 | 0,3 | 0,6 | 4,0 | 0,5 | 2,9 | 1,1 | 2,7 | 2,5 | 2,4 | 2,6 | 6,4 | 4,4 |
| 2 | 0,0 | 6,4 | 2,3 | 0,0 | 0,0 | 8,5 | 0,0 | 1,3 | 4,4 | 5,1 | 1,4 | 1,8 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 2,7 | 0,2 | 1,1 | 7,8 | 0,1 | 5,2 | 5,9 | 0,1 |
| 3 | 4,3 | 5,9 | 6,0 | 5,1 | 0,0 | 0,0 | 3,5 | 1,7 | 6,0 | 2,9 | 3,6 | 6,2 | 1,3 | 2,9 | 9,5 | 4,9 | 8,3 | 3,1 | 5,9 | 5,3 | 2,4 | 5,3 | 9,9 | 8,0 |
| 4 | 3,3 | 4,5 | 2,0 | 4,5 | 0,1 | 2,8 | 3,4 | 4,5 | 5,9 | 8,4 | 7,6 | 5,2 | 0,0 | 4,2 | 2,8 | 2,3 | 3,1 | 3,5 | 3,6 | 7,6 | 5,4 | 3,0 | 6,3 | 2,9 |
| 5 | 9,4 | 6,9 | 8,8 | 3,0 | 0,1 | 0,9 | 1,7 | 5,1 | 5,8 | 3,0 | 9,4 | 9,3 | 0,1 | 5,4 | 2,4 | 2,2 | 6,8 | 7,3 | 1,6 | 5,8 | 9,5 | 2,2 | 5,2 | 8,0 |
| 6 | 6,2 | 9,5 | 8,7 | 4,3 | 2,6 | 3,7 | 5,5 | 5,1 | 7,3 | 8,7 | 8,0 | 5,1 | 0,9 | 9,3 | 5,7 | 2,7 | 9,6 | 8,5 | 5,1 | 9,0 | 7,9 | 7,7 | 8,9 | 8,6 |
| 7 | 9,0 | 1,6 | 7,3 | 7,1 | 0,3 | 2,4 | 5,1 | 5,1 | 9,1 | 3,7 | 8,4 | 4,9 | 0,3 | 3,8 | 2,1 | 1,4 | 6,3 | 2,6 | 8,5 | 7,1 | 6,4 | 8,2 | 3,3 | 5,2 |
| 8 | 4,2 | 0,0 | 0,4 | 4,3 | 0,6 | 0,3 | 0,3 | 8,3 | 9,7 | 8,2 | 0,6 | 5,0 | 0,0 | 0,5 | 0,9 | 0,7 | 0,4 | 4,4 | 0,0 | 5,4 | 1,5 | 0,0 | 3,1 | 8,5 |
| 9 | 8,7 | 6,8 | 5,8 | 5,8 | 2,3 | 5,8 | 4,1 | 6,4 | 6,4 | 5,5 | 6,3 | 4,6 | 3,7 | 3,5 | 2,8 | 5,3 | 7,2 | 6,0 | 5,4 | 5,8 | 3,7 | 6,5 | 7,1 | 5,1 |
| 10 | 7,9 | 2,5 | 7,3 | 9,1 | 0,1 | 5,5 | 0,7 | 7,0 | 6,1 | 1,3 | 3,3 | 7,0 | 0,4 | 1,3 | 0,9 | 4,4 | 5,1 | 1,9 | 0,9 | 6,9 | 1,7 | 8,4 | 4,9 | 6,5 |
| 11 | 2,2 | 5,6 | 6,6 | 3,8 | 0,5 | 5,4 | 1,6 | 2,6 | 4,6 | 1,9 | 8,1 | 9,7 | 0,1 | 1,1 | 2,4 | 2,0 | 2,7 | 5,0 | 1,9 | 6,6 | 1,2 | 0,3 | 0,7 | 2,8 |
| 12 | 7,4 | 7,6 | 8,3 | 8,4 | 2,7 | 5,1 | 2,5 | 3,3 | 6,3 | 2,5 | 5,2 | 7,6 | 3,6 | 3,2 | 7,4 | 6,6 | 7,2 | 4,9 | 6,6 | 3,6 | 6,4 | 6,7 | 6,7 | 7,7 |
| 13 | 8,5 | 2,0 | 0,0 | 7,2 | 0,0 | 0,0 | 8,5 | 7,1 | 5,1 | 3,6 | 8,3 | 6,7 | 1,6 | 10,0 | 0,0 | 9,3 | 8,4 | 8,8 | 3,4 | 5,3 | 4,5 | 3,5 | 6,0 | 0,0 |
| 14 | 6,6 | 3,5 | 6,3 | 8,6 | 0,0 | 8,1 | 7,5 | 1,9 | 10,0 | 7,3 | 1,9 | 9,1 | 6,7 | 9,7 | 3,5 | 8,2 | 9,2 | 9,8 | 6,3 | 9,2 | 8,0 | 8,5 | 8,0 | 9,0 |
| 15 | 7,2 | 7,8 | 7,8 | 7,1 | 0,0 | 4,1 | 7,9 | 8,1 | 7,3 | 8,1 | 6,3 | 2,8 | 0,0 | 4,7 | 4,8 | 6,9 | 8,1 | 3,0 | 8,8 | 6,2 | 6,2 | 7,4 | 7,8 | 5,8 |
| 16 | 10,0 | 9,8 | 6,4 | 10,0 | 0,0 | 7,4 | 10,0 | 6,3 | 5,0 | 0,0 | 7,1 | 9,1 | 0,0 | 0,0 | 8,5 | 3,7 | 8,4 | 7,8 | 5,1 | 9,1 | 6,2 | 3,8 | 1,3 | 6,7 |
| 17 | 8,0 | 7,9 | 8,2 | 6,9 | 7,0 | 2,9 | 8,4 | 5,3 | 3,5 | 7,6 | 8,0 | 6,4 | 8,1 | 1,9 | 3,5 | 7,4 | 2,2 | 2,5 | 7,6 | 6,7 | 2,7 | 6,7 | 4,0 | 8,3 |
| 18 | 8,8 | 4,3 | 7,3 | 5,4 | 1,1 | 2,7 | 0,8 | 6,6 | 8,4 | 8,2 | 6,2 | 9,4 | 1,7 | 8,8 | 0,3 | 6,9 | 8,9 | 1,3 | 4,8 | 7,3 | 9,5 | 8,0 | 8,9 | 7,9 |
| 19 | 3,4 | 6,4 | 7,1 | 4,2 | 0,1 | 5,4 | 6,5 | 4,2 | 3,4 | 2,4 | 7,9 | 6,2 | 0,2 | 3,4 | 2,6 | 1,3 | 4,5 | 2,6 | 5,2 | 3,6 | 5,9 | 8,0 | 3,4 | 3,4 |
| 20 | 6,6 | 2,1 | 8,7 | 2,2 | 0,3 | 3,1 | 7,5 | 8,0 | 6,9 | 1,4 | 3,7 | 8,3 | 1,3 | 0,5 | 2,0 | 6,4 | 8,3 | 6,5 | 8,9 | 2,3 | 2,2 | 7,9 | 3,4 | 7,2 |
| 21 | 5,0 | 2,0 | 6,6 | 7,6 | 0,2 | 7,1 | 6,2 | 6,5 | 7,2 | 2,2 | 6,1 | 2,2 | 1,0 | 7,7 | 3,3 | 7,1 | 3,0 | 2,7 | 1,3 | 6,9 | 6,4 | 5,2 | 7,6 | 7,2 |
| 22 | 2,3 | 1,6 | 8,3 | 9,9 | 0,1 | 9,7 | 9,0 | 3,7 | 0,8 | 2,8 | 9,9 | 9,9 | 2,1 | 0,1 | 0,1 | 4,2 | 7,7 | 1,1 | 8,2 | 8,9 | 6,9 | 1,9 | 6,6 | 6,5 |
| 23 | 8,8 | 9,5 | 8,7 | 8,9 | 0,1 | 1,3 | 5,0 | 9,1 | 4,1 | 5,2 | 9,8 | 8,8 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 1,4 | 9,6 | 0,3 | 5,1 | 9,2 | 5,0 | 0,4 | 3,7 | 9,7 |
| 24 | 1,7 | 8,8 | 7,4 | 5,4 | 0,2 | 0,6 | 4,6 | 7,8 | 5,7 | 5,9 | 8,3 | 9,2 | 0,3 | 5,9 | 1,1 | 3,7 | 9,7 | 4,4 | 6,4 | 3,6 | 6,7 | 9,0 | 9,4 | 2,9 |
| 25 | 3,3 | 1,1 | 8,1 | 5,1 | 0,1 | 8,3 | 6,5 | 3,3 | 1,2 | 2,1 | 8,2 | 5,2 | 0,1 | 3,2 | 7,8 | 1,6 | 6,0 | 2,5 | 7,2 | 6,5 | 3,4 | 7,1 | 5,9 | 7,7 |
| 26 | 5,2 | 8,8 | 8,0 | 7,9 | 0,4 | 0,3 | 2,1 | 9,3 | 0,3 | 0,1 | 7,3 | 5,2 | 8,1 | 0,8 | 2,7 | 4,1 | 8,7 | 3,2 | 1,1 | 8,4 | 0,6 | 0,8 | 7,8 | 1,2 |
| 27 | 9,9 | 6,1 | 9,9 | 7,5 | 9,2 | 6,6 | 6,7 | 10,0 | 7,6 | 6,7 | 8,4 | 10,0 | 9,9 | 7,4 | 5,9 | 2,3 | 6,2 | 6,9 | 5,1 | 6,8 | 6,2 | 5,9 | 7,7 | 8,9 |
| 28 | 1,7 | 6,3 | 9,7 | 7,1 | 1,1 | 6,2 | 6,5 | 2,5 | 7,9 | 7,7 | 9,7 | 7,7 | 2,9 | 1,0 | 1,3 | 2,0 | 2,0 | 5,1 | 0,9 | 8,8 | 5,7 | 4,4 | 1,9 | 9,8 |

Annexe 2 : notes de typicité obtenues par évaluation globale (1/2)

| sujets/vins | A1 | S3 | B1 | P1 | S2 | C1 | C12 | C13 | C14 | C15 | C16 | C20 | SS | Y1 | P2 | M1 | H1 | C17 | C18 | C22 | C23 | C24 | C25 | C19 |
|-------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 | 0,8 | 0,6 | 0,4 | 1,9 | 0,3 | 5,0 | 2,7 | 4,9 | 2,5 | 3,0 | 1,6 | 1,3 | 0,7 | 1,8 | 2,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 3,0 | 1,6 | 2,1 | 2,5 | 0,9 | 1,8 |
| 2 | 2,3 | 0,6 | 0,7 | 1,5 | 0,1 | 0,9 | 6,1 | 1,0 | 5,0 | 6,0 | 0,7 | 0,7 | 0,2 | 5,5 | 5,5 | 3,9 | 5,4 | 4,9 | 1,2 | 5,2 | 7,8 | 0,2 | 3,5 | 5,4 |
| 3 | 0,1 | 10,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 8,3 | 1,2 | 7,9 | 0,1 | 10,0 | 8,7 | 8,2 | 0,0 | 1,1 | 0,0 | 1,7 | 0,2 | 6,2 | 0,1 | 0,7 | 5,0 | 7,3 | 2,3 | 0,1 |
| 4 | 2,5 | 3,8 | 1,1 | 6,1 | 0,0 | 5,6 | 3,5 | 3,0 | 3,5 | 7,9 | 2,9 | 0,2 | 0,0 | 2,6 | 3,5 | 3,6 | 0,6 | 4,9 | 4,3 | 1,9 | 7,6 | 0,3 | 6,3 | 6,7 |
| 5 | 4,5 | 2,6 | 5,8 | 2,7 | 0,1 | 6,3 | 8,9 | 9,0 | 0,1 | 5,1 | 6,8 | 0,4 | 0,6 | 6,3 | 0,1 | 1,3 | 1,7 | 8,3 | 1,3 | 6,6 | 9,9 | 2,1 | 1,0 | 2,8 |
| 6 | 5,1 | 2,6 | 3,0 | 9,8 | 0,5 | 8,5 | 8,2 | 4,5 | 6,5 | 8,8 | 5,9 | 5,1 | 0,4 | 0,0 | 7,5 | 2,5 | 5,5 | 5,8 | 2,3 | 5,9 | 6,9 | 8,4 | 0,3 | 0,8 |
| 7 | 7,7 | 0,4 | 5,9 | 1,3 | 0,1 | 7,8 | 8,7 | 8,1 | 0,9 | 9,0 | 6,9 | 1,0 | 1,8 | 4,6 | 1,2 | 0,7 | 2,0 | 7,5 | 4,0 | 4,3 | 8,3 | 2,0 | 3,5 | 3,2 |
| 8 | 1,2 | 0,2 | 1,1 | 1,5 | 0,3 | 6,3 | 3,7 | 0,7 | 1,0 | 3,8 | 6,7 | 2,4 | 0,9 | 2,4 | 1,7 | 0,0 | 0,0 | 4,2 | 6,9 | 0,3 | 0,8 | 0,0 | 0,2 | 0,5 |
| 9 | 4,3 | 2,5 | 3,3 | 3,6 | 2,7 | 6,3 | 9,0 | 5,8 | 1,4 | 5,1 | 6,8 | 2,0 | 2,2 | 2,6 | 2,0 | 5,9 | 3,4 | 6,8 | 5,3 | 8,2 | 7,9 | 4,6 | 6,4 | 7,1 |
| 10 | 0,6 | 0,1 | 3,9 | 7,2 | 0,4 | 4,8 | 9,0 | 5,1 | 8,0 | 7,7 | 7,6 | 5,7 | 1,2 | 4,6 | 1,1 | 1,8 | 1,5 | 5,2 | 7,8 | 4,3 | 2,1 | 8,5 | 4,4 | 6,4 |
| 11 | 1,6 | 4,6 | 1,5 | 8,5 | 0,1 | 2,6 | 6,5 | 1,1 | 6,5 | 2,6 | 1,1 | 8,0 | 0,1 | 1,0 | 4,6 | 0,4 | 3,8 | 5,6 | 0,6 | 9,0 | 6,0 | 4,3 | 1,9 | 5,3 |
| 12 | 0,5 | 5,0 | 3,4 | 6,8 | 0,7 | 5,6 | 5,3 | 5,8 | 5,6 | 3,8 | 0,6 | 6,6 | 7,1 | 2,0 | 3,4 | 8,3 | 6,8 | 3,6 | 6,7 | 6,8 | 7,5 | 7,4 | 5,1 | 8,1 |
| 13 | 0,1 | 2,3 | 5,5 | 2,2 | 0,1 | 0,0 | 9,9 | 8,9 | 1,3 | 7,8 | 5,0 | 5,0 | 0,0 | 3,6 | 4,7 | 0,0 | 5,4 | 8,7 | 5,0 | 7,3 | 1,7 | 5,7 | 3,4 | 7,6 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 10, | | | |
| 14 | 9,3 | 3,7 | 2,1 | 6,0 | 0,1 | 9,5 | 1,6 | 0,0 | 0,3 | 8,2 | 7,8 | 10,0 | 9,6 | 9,7 | 6,0 | 0,1 | 0,0 | 10,0 | 7,7 | 6,7 | 0 | 9,7 | 8,4 | 9,5 |
| 15 | 1,1 | 0,1 | 9,0 | 9,7 | 0,1 | 6,9 | 8,2 | 9,8 | 2,8 | 9,5 | 0,2 | 9,4 | 9,1 | 6,4 | 8,7 | 0,2 | 5,2 | 8,7 | 3,6 | 6,8 | 8,8 | 8,6 | 5,6 | 3,6 |
| 16 | 9,9 | 0,1 | 5,1 | 8,8 | 0,1 | 9,9 | 8,2 | 0,1 | 1,4 | 0,0 | 9,9 | 0,1 | 7,6 | 8,0 | 8,7 | 0,1 | 0,1 | 8,9 | 0,1 | 0,1 | 6,1 | 0,0 | 2,6 | 6,0 |
| 17 | 0,2 | 6,9 | 1,0 | 9,0 | 1,3 | 1,2 | 8,8 | 1,1 | 2,4 | 7,6 | 3,6 | 3,1 | 2,9 | 1,6 | 3,1 | 1,1 | 2,5 | 3,0 | 6,6 | 5,2 | 5,0 | 5,9 | 0,9 | 7,1 |
| 18 | 1,3 | 8,5 | 8,6 | 8,8 | 0,1 | 2,6 | 9,9 | 8,6 | 1,0 | 9,4 | 8,9 | 0,5 | 7,5 | 8,1 | 8,1 | 0,4 | 0,6 | 9,8 | 3,3 | 6,8 | 8,7 | 5,1 | 3,0 | 5,3 |
| 19 | 4,5 | 0,9 | 5,2 | 6,9 | 0,1 | 6,7 | 6,2 | 6,7 | 4,9 | 3,9 | 5,8 | 0,6 | 5,0 | 5,1 | 4,5 | 2,8 | 2,3 | 4,5 | 3,8 | 2,0 | 6,5 | 1,1 | 7,2 | 3,7 |
| 20 | 2,7 | 3,3 | 8,4 | 3,3 | 2,9 | 8,5 | 8,2 | 8,4 | 8,7 | 8,4 | 0,9 | 7,4 | 3,0 | 8,4 | 3,2 | 1,6 | 3,2 | 1,6 | 8,4 | 8,0 | 3,1 | 8,4 | 8,7 | 0,1 |
| 21 | 7,5 | 7,4 | 7,3 | 1,8 | 1,3 | 6,0 | 3,9 | 7,9 | 3,4 | 6,7 | 6,8 | 8,1 | 5,1 | 3,4 | 5,1 | 0,6 | 5,1 | 1,0 | 2,5 | 5,7 | 6,8 | 7,8 | 7,1 | 6,3 |
| 22 | 9,9 | 0,9 | 6,1 | 1,1 | 0,1 | 7,3 | 9,9 | 5,9 | 0,8 | 3,7 | 1,7 | 1,6 | 3,4 | 4,1 | 1,4 | 0,1 | 2,6 | 4,3 | 4,2 | 5,7 | 6,4 | 0,1 | 6,4 | 6,5 |
| 23 | 0,5 | 1,4 | 7,5 | 0,4 | 0,3 | 9,1 | 7,3 | 5,9 | 7,1 | 5,4 | 9,4 | 8,1 | 4,8 | 4,8 | 0,5 | 0,1 | 0,5 | 9,3 | 6,5 | 8,9 | 6,7 | 0,9 | 0,5 | 2,0 |
| 24 | 9,7 | 1,2 | 4,4 | 4,7 | 0,3 | 7,0 | 9,6 | 8,6 | 8,8 | 5,9 | 4,2 | 1,4 | 0,2 | 3,0 | 1,6 | 1,0 | 1,2 | 8,6 | 8,4 | 0,4 | 9,7 | 5,1 | 2,6 | 9,2 |
| 25 | 4,5 | 0,1 | 6,2 | 2,2 | 0,1 | 3,6 | 8,0 | 0,1 | 5,7 | 8,2 | 6,6 | 4,5 | 0,1 | 1,0 | 8,3 | 4,9 | 0,6 | 7,8 | 7,4 | 3,3 | 4,3 | 0,7 | 5,1 | 3,8 |
| 26 | 5,1 | 8,4 | 2,8 | 1,2 | 3,6 | 2,1 | 4,6 | 8,4 | 0,8 | 2,2 | 8,7 | 1,3 | 2,8 | 1,4 | 2,0 | 0,1 | 2,0 | 0,7 | 0,1 | 8,5 | 9,0 | 6,6 | 8,5 | 1,4 |
| 27 | 8,1 | 9,3 | 6,8 | 7,8 | 1,2 | 8,9 | 1,4 | 7,2 | 7,3 | 6,7 | 8,8 | 9,6 | 9,7 | 8,0 | 7,1 | 8,8 | 7,7 | 5,1 | 4,1 | 8,2 | 8,2 | 9,6 | 7,0 | 8,2 |
| 28 | 9,0 | 3,8 | 9,6 | 0,6 | 2,7 | 1,8 | 9,4 | 6,7 | 9,0 | 8,5 | 9,9 | 2,6 | 5,1 | 4,2 | 0,0 | 0,0 | 4,3 | 8,2 | 9,9 | 5,9 | 9,8 | 4,4 | 8,8 | 5,2 |

Annexe 2 : notes de typicité obtenues par évaluation globale (suite 2/2)

| sujets/vins | A2 | H2 | B2 | B3 | S4 | C2 | C3 | C4 | C5 | C26 | C27 | C28 | S1 | P3 | Y2 | H3 | C6 | C7 | C8 | C9 | C10 | C11 | C29 | C21 |
|-------------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| 1 | 5,7 | 2,8 | 2,0 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 2,5 | 2,1 | 6,3 | 3,9 | 5,6 | 4,2 | 0,3 | 1,3 | 5,3 | 0,7 | 3,6 | 0,6 | 2,1 | 5,0 | 1,9 | 2,6 | 8,2 | 3,1 |
| 2 | 0,1 | 0,3 | 3,7 | 0,1 | 0,0 | 1,4 | 1,4 | 4,9 | 1,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,8 | 0,1 | 0,2 | 5,3 | 4,7 | 0,0 | 7,3 | 0,1 |
| 3 | 7,7 | 3,9 | 2,0 | 5,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 6,0 | 8,0 | 3,5 | 7,6 | 0,0 | 7,5 | 9,3 | 0,1 | 5,3 | 4,1 | 5,6 | 2,7 | 5,5 | 1,7 | 8,6 | 3,2 |
| 4 | 3,5 | 2,6 | 3,0 | 3,5 | 0,1 | 2,8 | 2,5 | 6,1 | 4,8 | 7,1 | 8,4 | 5,5 | 0,0 | 4,4 | 2,2 | 2,4 | 5,8 | 2,9 | 2,6 | 8,7 | 4,8 | 2,8 | 3,8 | 2,2 |
| 5 | 6,9 | 1,4 | 6,9 | 2,3 | 0,1 | 5,6 | 3,3 | 9,7 | 4,2 | 2,8 | 9,0 | 8,7 | 2,1 | 0,7 | 3,8 | 1,3 | 4,6 | 4,6 | 0,8 | 8,7 | 3,1 | 1,6 | 7,8 | 9,7 |
| 6 | 6,0 | 7,8 | 6,2 | 4,1 | 1,6 | 4,2 | 4,5 | 5,1 | 8,5 | 8,1 | 8,2 | 5,9 | 0,6 | 7,7 | 4,5 | 5,5 | 7,1 | 6,2 | 6,2 | 9,0 | 7,4 | 8,1 | 9,4 | 4,2 |
| 7 | 7,5 | 0,5 | 4,1 | 1,4 | 0,1 | 1,9 | 8,3 | 7,1 | 8,1 | 1,5 | 3,0 | 3,3 | 0,2 | 1,3 | 1,5 | 0,4 | 6,9 | 2,4 | 9,2 | 8,1 | 3,4 | 6,9 | 2,0 | 3,0 |
| 8 | 6,9 | 0,1 | 0,3 | 4,7 | 0,0 | 1,4 | 0,3 | 6,8 | 4,5 | 9,0 | 0,5 | 1,9 | 0,9 | 0,0 | 0,4 | 0,0 | 6,4 | 6,4 | 0,0 | 8,2 | 0,5 | 0,0 | 2,7 | 3,0 |
| 9 | 8,2 | 1,3 | 3,5 | 5,6 | 0,2 | 7,6 | 7,9 | 7,2 | 5,8 | 4,4 | 8,0 | 5,9 | 1,3 | 4,2 | 1,4 | 6,6 | 7,0 | 8,3 | 4,1 | 6,2 | 3,4 | 3,7 | 4,2 | 3,6 |
| 10 | 6,7 | 0,2 | 5,1 | 4,5 | 0,1 | 0,3 | 0,3 | 6,9 | 4,1 | 0,8 | 4,7 | 9,0 | 0,5 | 1,6 | 0,3 | 4,6 | 4,7 | 0,8 | 0,6 | 6,6 | 4,0 | 8,0 | 6,6 | 4,9 |
| 11 | 2,3 | 4,1 | 8,4 | 1,0 | 0,3 | 8,3 | 5,7 | 2,1 | 2,6 | 0,9 | 8,8 | 8,9 | 0,0 | 3,1 | 0,9 | 0,6 | 5,3 | 7,6 | 2,8 | 8,4 | 0,9 | 4,2 | 0,4 | 1,7 |
| 12 | 7,6 | 6,4 | 6,7 | 6,8 | 2,1 | 6,5 | 6,6 | 3,9 | 7,7 | 3,8 | 6,7 | 7,4 | 3,1 | 3,4 | 6,5 | 7,6 | 7,2 | 4,3 | 7,3 | 7,5 | 7,3 | 6,9 | 4,3 | 6,8 |
| 13 | 8,7 | 4,1 | 2,0 | 7,8 | 0,0 | 4,6 | 4,2 | 5,7 | 4,2 | 1,9 | 3,0 | 1,7 | 0,0 | 10,0 | 1,5 | 4,3 | 9,4 | 6,9 | 6,1 | 6,1 | 3,0 | 2,5 | 0,0 | 1,1 |
| 14 | 4,1 | 0,4 | 6,5 | 2,8 | 0,0 | 10,0 | 9,6 | 8,8 | 10,0 | 3,9 | 7,4 | 6,9 | 3,2 | 3,7 | 0,0 | 2,5 | 8,6 | 9,6 | 9,7 | 7,9 | 9,6 | 6,1 | 10,0 | 5,6 |
| 15 | 8,8 | 2,3 | 7,9 | 3,9 | 0,1 | 1,6 | 7,4 | 7,5 | 7,3 | 8,5 | 3,9 | 7,8 | 0,0 | 5,1 | 2,5 | 8,1 | 6,7 | 1,6 | 7,0 | 8,2 | 7,6 | 7,7 | 7,5 | 7,9 |
| 16 | 10,0 | 9,2 | 9,1 | 8,1 | 0,0 | 5,3 | 0,0 | 2,5 | 8,3 | 0,1 | 7,9 | 7,1 | 0,0 | 0,8 | 0,9 | 5,6 | 6,7 | 8,6 | 2,4 | 9,2 | 5,0 | 2,2 | 2,2 | 5,1 |
| 17 | 6,9 | 5,0 | 7,7 | 4,7 | 6,3 | 2,5 | 7,1 | 2,4 | 2,3 | 6,1 | 7,7 | 5,1 | 8,5 | 3,0 | 5,7 | 6,4 | 6,3 | 4,7 | 5,3 | 5,0 | 2,8 | 5,4 | 6,7 | 7,5 |
| 18 | 8,8 | 2,4 | 2,8 | 7,4 | 0,1 | 4,0 | 3,7 | 9,4 | 7,8 | 8,4 | 2,8 | 9,5 | 0,1 | 8,6 | 0,2 | 3,0 | 5,4 | 0,3 | 5,1 | 9,0 | 4,4 | 6,2 | 8,8 | 9,4 |
| 19 | 3,5 | 6,7 | 5,5 | 4,3 | 0,2 | 2,9 | 4,6 | 3,0 | 2,9 | 3,7 | 7,2 | 6,7 | 0,9 | 3,6 | 3,6 | 1,7 | 3,3 | 3,0 | 4,6 | 5,3 | 4,9 | 6,0 | 4,4 | 5,6 |
| 20 | 8,5 | 2,9 | 7,0 | 3,7 | 0,3 | 3,3 | 8,7 | 4,1 | 8,4 | 5,2 | 4,1 | 8,7 | 1,5 | 0,5 | 0,9 | 8,5 | 7,8 | 6,9 | 8,6 | 4,1 | 2,3 | 8,1 | 7,2 | 8,5 |
| 21 | 6,8 | 2,0 | 3,4 | 8,0 | 0,5 | 7,9 | 2,7 | 6,5 | 6,6 | 5,1 | 1,9 | 5,1 | 2,9 | 8,1 | 7,0 | 5,1 | 4,0 | 5,1 | 6,0 | 5,1 | 7,2 | 6,4 | 5,2 | 8,0 |
| 22 | 0,1 | 2,8 | 3,9 | 9,9 | 0,1 | 3,0 | 8,1 | 6,7 | 3,9 | 3,8 | 8,2 | 1,9 | 0,1 | 1,2 | 1,0 | 4,2 | 9,1 | 0,1 | 8,2 | 8,8 | 9,6 | 2,0 | 6,3 | 8,3 |
| 23 | 4,8 | 8,8 | 9,3 | 0,2 | 0,1 | 0,6 | 0,8 | 9,6 | 8,3 | 0,2 | 4,8 | 9,5 | 0,1 | 0,6 | 0,2 | 1,1 | 5,0 | 0,3 | 0,3 | 8,5 | 0,8 | 8,5 | 0,3 | 9,3 |
| 24 | 3,8 | 1,7 | 5,4 | 2,5 | 0,1 | 8,7 | 8,9 | 9,5 | 1,5 | 0,6 | 9,4 | 7,6 | 0,1 | 7,3 | 0,2 | 0,4 | 9,6 | 7,2 | 1,6 | 5,1 | 5,4 | 7,1 | 9,9 | 2,2 |
| 25 | 4,3 | 0,8 | 4,4 | 5,1 | 0,1 | 7,5 | 5,1 | 3,5 | 4,6 | 1,9 | 7,1 | 6,2 | 0,1 | 1,7 | 4,5 | 1,9 | 6,3 | 0,1 | 5,1 | 6,7 | 6,3 | 3,6 | 6,6 | 8,0 |
| 26 | 7,6 | 6,8 | 3,5 | 7,8 | 0,6 | 0,8 | 0,6 | 9,0 | 0,6 | 0,8 | 5,1 | 7,4 | 7,4 | 0,8 | 0,9 | 1,4 | 8,8 | 1,3 | 0,9 | 8,9 | 6,6 | 1,0 | 8,9 | 6,5 |
| 27 | 7,9 | 6,8 | 7,0 | 6,5 | 9,1 | 7,8 | 7,5 | 7,8 | 9,9 | 8,7 | 8,8 | 7,6 | 5,1 | 8,0 | 4,0 | 7,3 | 6,3 | 8,1 | 7,7 | 8,7 | 3,5 | 6,5 | 5,9 | 8,1 |
| 28 | 8,6 | 8,3 | 7,6 | 6,6 | 0,2 | 7,2 | 8,5 | 6,5 | 9,5 | 1,2 | 2,7 | 4,0 | 1,0 | 0,7 | 0,8 | 4,3 | 5,3 | 5,7 | 3,4 | 8,9 | 7,7 | 8,2 | 0,8 | 8,3 |

Annexe 3 : matrice de co-occurrence obtenue lors du test de tri non verbal

| | C28 | C7 | C15 | C1 | C27 | C18 | H1 | A2 | C9 | M1 | C2 | S4 | C6 | B2 | C14 | Y2 | C20 | B3 |
|-----|-----|----|-----|----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|
| C28 | | 2 | 8 | 2 | 4 | 7 | 8 | 2 | 5 | 3 | 1 | 0 | 6 | 8 | 6 | 1 | 4 | 5 |
| C7 | | | 6 | 7 | 6 | 3 | 5 | 3 | 5 | 3 | 5 | 0 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 | 6 |
| C15 | | | | 7 | 5 | 3 | 3 | 4 | 6 | 2 | 2 | 0 | 5 | 6 | 1 | 2 | 7 | 5 |
| C1 | | | | | 9 | 2 | 0 | 2 | 6 | 5 | 4 | 3 | 6 | 3 | 6 | 4 | 8 | 3 |
| C27 | | | | | | 2 | 3 | 3 | 6 | 3 | 3 | 1 | 4 | 4 | 6 | 5 | 5 | 6 |
| C18 | | | | | | | 7 | 5 | 2 | 2 | 3 | 0 | 4 | 6 | 5 | 1 | 3 | 2 |
| H1 | | | | | | | | 5 | 4 | 2 | 3 | 0 | 3 | 4 | 4 | 2 | 3 | 6 |
| A2 | | | | | | | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 4 | 3 | 6 | 3 | 3 | 1 |
| C9 | | | | | | | | | | 4 | 1 | 0 | 6 | 6 | 3 | 2 | 2 | 10 |
| M1 | | | | | | | | | | | 6 | 2 | 4 | 4 | 5 | 4 | 4 | 3 |
| C2 | | | | | | | | | | | | 1 | 4 | 0 | 2 | 1 | 4 | 2 |
| S4 | | | | | | | | | | | | | 2 | 0 | 2 | 4 | 4 | 0 |
| C6 | | | | | | | | | | | | | | 3 | 4 | 3 | 6 | 5 |
| B2 | | | | | | | | | | | | | | | 7 | 2 | 1 | 7 |
| C14 | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | 5 | 3 |
| Y2 | | | | | | | | | | | | | | | | | 5 | 2 |
| C20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 |
| B3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Annexe 4 : Description d'odeurs familières : questionnaire pour l'épreuve de libre description

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------|
| Sujet n ^o | Date : | Heure : |
| Nom : | Fumeur : (jamais) (ancien) (oui) | |
| Prénom : | nb de cigarettes/jour : | |
| Age : | durée en années : | |
| Sexe : | (M) (F) Pb. olf. : | (N) (O) : |
| Etudes suivies : | | |
| Profession des parents : | | |

Seize séries de quatre flacons vous seront présentées. Chaque série comprend un flacon odorant et trois non odorants. Vous devez sentir les flacons de A à D et entourer sur le questionnaire la lettre correspondant au flacon odorant. Puis vous décrirez l'odeur que vous avez perçue. Vous inscrirez le descripteur dans la colonne correspondante.

| | |
|-------------|--|
| 1. A B C D | |
| 2. A B C D | |
| 3. A B C D | |
| 4. A B C D | |
| 5. A B C D | |
| 6. A B C D | |
| 7. A B C D | |
| 8. A B C D | |
| 9. A B C D | |
| 10. A B C D | |
| 11. A B C D | |
| 12. A B C D | |
| 13. A B C D | |
| 14. A B C D | |
| 15. A B C D | |
| 16. A B C D | |

Annexe 5 : Description d'odeurs familières : questionnaire pour l'épreuve de choix force à 4 alternatives.

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|-----------|
| Sujet n ⁰ | Date : | Heure : |
| Nom : | Fumeur : (jamais) (ancien) (oui) | |
| Prénom : | nb de cigarettes/jour : | |
| Age : | durée en années : | |
| Sexe : | (M) (F) Pb. olf. : | (N) (O) : |
| Etudes suivies : | | |
| Profession des parents : | | |

Seize séries de quatre flacons vous seront présentées. Chaque série comprend un flacon odorant et trois non odorants. Vous devez sentir les flacons de A à D et entourer sur le questionnaire la lettre correspondant au flacon odorant. Puis vous décrirez l'odeur que vous avez perçue. Pour cela, vous entourerez, parmi les 4 propositions, le descripteur correspondant à l'odeur que vous avez perçue.

| | | | | |
|-------------|---------------------|--------------|--------------|-----------|
| 1. A B C D | noix de coco | chocolat | vanille | amande |
| 2. A B C D | romarin | lavande | thym | sauge |
| 3. A B C D | chlorophylle | pin | eucalyptus | menthe |
| 4. A B C D | huile moteur | térébenthine | fioul | peinture |
| 5. A B C D | viande | fromage | charcuterie | poisson |
| 6. A B C D | lilas | rose | violette | muguet |
| 7. A B C D | chou | ail | oignon | poireau |
| 8. A B C D | herbe | terre | pin | champigno |
| 9. A B C D | citron | pamplemousse | orange | mandarine |
| 10. A B C D | banane | melon | poire | pomme |
| 11. A B C D | cannelle | thym | curry | cumin |
| 12. A B C D | orange | mandarine | pamplemousse | citron |
| 13. A B C D | Fruit de la passion | anis | orgeat | pomme |
| 14. A B C D | framboise | fraise | mure | cassis |
| 15. A B C D | chewing gum | cachou | valda | vichy |
| 16. A B C D | anis | verveine | tilleul | menthe |

Annexe 6: extrait du tableau général utilisé pour le traitement automatique.

| 01Tz ^a | 01Tz | 01Tz | 01Ch | 01Ch | 01Ch | 01Fe | 01Fe | 01Fe |
|-------------------|------|-------------------|--------|------|-------------------|--------|------|-------------------|
| 816,2 | 1 | vanille | 761,6 | 1 | fraise | 772,7 | 1 | inconnu |
| 844,7 | 1 | lessive | 773,5 | 1 | câpre | 780,9 | 1 | javel |
| 906,7 | 1 | pomme verte | 811,8 | 1 | fraise | 843,5 | 1 | fromage |
| 937,6 | 1 | aspirine | 843,2 | 1 | cacao | 851,4 | 1 | pied |
| 943,5 | 1 | vernis | 872,1 | 1 | fleur | 858,5 | 1 | violette |
| | | | | | | | | gâteau de |
| 957,3 | 1 | lait bouilli | 901,4 | 1 | artichaut | 888,9 | 1 | semoule |
| 981,7 | 1 | vanille | 905,9 | 1 | fraise | 903,1 | 1 | bonbon acidulé |
| | | plante qui sent | | | | | | |
| 1004,4 | 1 | mauvais | 936 | 1 | charcuterie | 911 | 1 | guimauve |
| 1010,3 | 1 | vieux comté | 941,2 | 1 | pomme | 933,5 | 1 | cacahuète grillée |
| 1016,6 | 1 | comté | 956,6 | 1 | vomis | 938 | 1 | violette |
| 1051,1 | 1 | fromage | 1003,6 | 1 | caoutchouc | 955,3 | 1 | gruyère |
| 1060,8 | 1 | poire | 1010,2 | 1 | pied | 977,2 | 1 | inconnu |
| 1077,6 | 1 | vanille | 1026,7 | 1 | caoutchouc | 999,7 | 1 | caramel |
| 1111,3 | 1 | caoutchouc | 1052,3 | 1 | fleur | 1003,7 | 1 | animal |
| 1150 | 1 | comté | 1059,8 | 1 | fleur d'oranger | 1008,9 | 1 | animal |
| 1173 | 1 | pain au beurre | 1107,8 | 1 | abricot | 1014,8 | 1 | floral |
| 1189 | 1 | bouillon cube | 1125,2 | 1 | viande | 1025,2 | 1 | fromage |
| 1194,1 | 1 | lapin cuit | 1150,4 | 1 | transpiration | 1058,5 | 1 | guimauve |
| 1239,1 | 1 | caramel brûlé | 1187,7 | 1 | cacahuète grillée | 1081,7 | 1 | amande douce |
| 1265 | 1 | pomme verte | 1195,9 | 1 | fumier | 1116,2 | 1 | pomme verte |
| 1286,6 | 1 | lait bouilli+rose | 1212,1 | 1 | agrumes | 1135,5 | 1 | caramel |
| 1295,3 | 1 | compote de pommes | 1221,1 | 1 | roquefort | 1151,1 | 1 | poivre |
| | | | | | | | | |
| 02Tz | 02Tz | 02Tz | 02Pa | 02Pa | 02Pa | 02Go | 02Go | 02Go |
| 815,1 | 1 | pomme beurrée | 770,6 | 1 | coupé | 772,6 | 1 | orange |
| 848,1 | 1 | vieux fromage | 810,3 | 1 | coupé | 813,6 | 1 | orange |
| 863,6 | 1 | pomme vanillée | 842,5 | 1 | papier brûlé | 846,9 | 1 | huile de vidange |
| 907,8 | 1 | pomme avariée | 875,6 | 1 | herbe fraîche | 880,5 | 1 | caoutchouc |
| 937,9 | 1 | peau du lait | 903,3 | 1 | épices | 906,6 | 1 | citron |
| 943,6 | 1 | pomme+éther | 932,3 | 1 | viande cuite | 937,7 | 1 | cumin |
| 949,7 | 1 | lait bouilli | 937,7 | 1 | poire | 1006,8 | 1 | inconnu |
| 958,1 | 1 | lait chaud | 952,9 | 1 | fromage | 1052,4 | 1 | pomme de terre |
| 1008,8 | 1 | plante | 1001,4 | 1 | fleur | 1061,9 | 1 | pamplemousse |
| 1013,9 | 1 | fromage abimé | 1007,6 | 1 | fromage | 1075,2 | 1 | synthétique |
| | | | | | pomme de terre | | | |
| 1029,4 | 1 | pomme+caoutchouc | 1049,2 | 1 | cuite | 1111,7 | 1 | clou de girofle |
| 1050,8 | 1 | comté | 1056,4 | 1 | réglisse | 1153,1 | 1 | herbe pourrie |
| 1060,6 | 1 | pomme | 1058,5 | 1 | fraise | 1190,8 | 1 | fleur |
| | | plante qui sent | | | | | | |
| 1103,7 | 1 | mauvais | 1071,8 | 1 | peau | 1236,7 | 1 | vanille |
| 1111,5 | 1 | caoutchouc | 1100 | 1 | bois? | 1287,2 | 1 | jacinthe |
| 1152,9 | 1 | comté | 1149,3 | 1 | confiture | 1304,1 | 1 | caramel |
| 1189,5 | 1 | bouillon cube | 1186 | 1 | noix | 1317,8 | 1 | girofle |
| 1195,7 | 1 | sureau | 1189,3 | 1 | jacinthe | 1350,8 | 1 | caoutchouc |
| 1240,3 | 1 | café+caramel | 1191,8 | 1 | brûlé | 1356,4 | 1 | inconnu |
| 1262,6 | 1 | pomme verte | 1234,6 | 1 | encre+vanille | 1383,6 | 1 | inconnu |
| 1269,6 | 1 | céréale brûlée | 1259,1 | 1 | inconnu | 1405,5 | 1 | cuir |
| 1286,1 | 1 | rose | 1285,3 | 1 | jacinthe | 1474,5 | 1 | fougère |
| 1305,2 | 1 | rose fanée | 1303,8 | 1 | vanille | 1492,7 | 1 | plastique |
| 1357,2 | 1 | bouillon cube | 1309,7 | 1 | herbe fraîche | 1505,5 | 1 | café ou chicorée |

^a : Les vins sont codés sur deux chiffres et les sujets sur deux lettres.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es caracterizar los compuestos volátiles responsables del aroma del vino elaborado a partir de la variedad Chardonnay, independientemente del origen geográfico y del estilo de vinificación.

En una primera experiencia, la tipicidad « Chardonnay » de un grupo de 48 vinos (de los cuales 29 eran Chardonnay y 19 no) fue evaluada por un panel de expertos. Este estudio permitió la selección de un sub-grupo de vinos pertenecientes a dos niveles de tipicidad distintos: buenos ejemplos y malos ejemplos de vino Chardonnay.

La segunda etapa del estudio consistió en seleccionar un método de extracción que diera lugar a un extracto representativo del aroma del vino de Chardonnay. Se evaluaron tres métodos de extracción: la extracción con diclorometano, el “salting-out” seguido de una destilación a vacío y el “salting-out” seguido de una extracción con diclorometano. Los extractos obtenidos fueron rediluidos en una solución hidroalcohólica (12% vol.) para su comparación sensorial con el vino original mediante un test de similitud. Los resultados mostraron diferencias significativas entre los tres métodos de extracción. El método de extracción con diclorometano fue seleccionado por su buena compatibilidad con la cromatografía en fase gaseosa y por su facilidad de realización.

Durante la tercera etapa se llevó a cabo una selección de los miembros del panel de olfactometría. Cuatro tests sirvieron para evaluar la habilidad de los candidatos a describir los olores, su repetibilidad en la detección y en la descripción, así como la presencia de hiposmias. Estos tests permitieron seleccionar 17 personas de entre 29 candidatos.

La etapa siguiente consistió en el análisis olfatométrico propiamente dicho. Los 18 vinos elegidos fueron analizados por los 17 evaluadores seleccionados según el método de las frecuencias de detección. Setenta y dos zonas de olor fueron definidas. Gracias a una regresión PLS, se encontró una relación entre las notas de tipicidad y las frecuencias de detección de las zonas de olor de los 18 vinos analizados. Sin embargo, los casos de saturación de la frecuencia de detección de las zonas de olor y las coeluciones encontradas fueron numerosos. Ello supone una seria limitación del método de la frecuencia de detección cuando se quiere utilizar ese tipo de índices olfatométricos para explicar las diferencias entre los productos.

Finalmente, una etapa de identificación en espectrometría de masas permitió asociar 101 compuestos volátiles a las 72 zonas de olor encontradas, de los que 71 pudieron ser identificados.

Palabras clave: aroma, vino Chardonnay, tipicidad, representatividad, olfactometría, espectrometría de masas, regresión PLS

RESUMEN

L'objectiu d'aquest treball es caracteritzar els compostos volàtils responsables de l'aroma del vi elaborat a partir de la varietat Chardonnay, independentment de l'orige geogràfic i de l'estil de vinificació.

En la primera experiència realitzada, la tipicitat "Chardonnay" d'un grup de 48 vins (dels quals 29 eren Chardonnay i 19 no l'eren) va ser avaluada per un panel d'experts. Aquesta experiència ens ha permès la selecció d'un subgrup de 18 vins, nou bons exemples de Chardonnay y nou vins poc representatius d'aquesta varietat.

La segona etapa d'aquest treball a consistit en la selecció d'un mètode d'extracció que produeixca un extracte representatiu de l'aroma del vi de Chardonnay. Tres mètodes han segut avaluades: l'extracció amb diclorometà, el "salting-out" seguit d'una destil·lació a buit i el "salting-out" seguit d'una extracció amb diclorometà. Els extractes han segut rediluits en una sol·lució hidroalcohòlica (12% vol.) i comparats al vi original gràcies a un test de similitud. Els resultats no han mostrat cap diferència significativa entre els tres extractes. Aleshores, l'extracció amb diclorometà va ser seleccionada per la seua compatibilitat amb la cromatografia en fase gaseosa i per la seua facilitat de realització.

Durant la tercera etapa d'aquest treball, hem realitzat la selecció dels membres del panel destinat a l'anàlisi olfactiv. Quatre tests ens han servit per avaluar les seues capacitats a descriure els olors familiars, la seua repetabilitat en la detecció i en la descripció dels olors i a controlar la presència de hiposmies. Aquestos tests ens han permès seleccionar 17 persones dels 29 candidats.

L'etapa següent a consistit en la realització de l'anàlisi olfactiv propiament dit. Els 18 vins seleccionats han segut analitzats pels 17 "catadors" segons el mètode de les freqüències de detecció. Setanta-dues zones d'olor han estat definides. Gràcies a una regressió PLS, es va trobar una rel·lació entre el nivell de tipicitat i les freqüències de les zones d'olor dels 18 vins. No obstant, els casos de saturació de la freqüència de detecció de les zones d'olor i de coelució foren molt nombrosos. Això suposa una seriosa limitació del mètode de freqüències de detecció quan es vol utilitzar aquest tipus de índex olfactiv per explicar les diferències entre els productes.

L'última etapa d'aquest treball a segut un anàlisi en espectrometria de masses dels vins. Aquest anàlisi ens ha permès associar 101 compostos volàtils a les 72 zones d'olor, dels quals 71 han segut identificats.

Paraules clau: aroma, vi Chardonnay, tipicitat, representativitat, olfactiv, espectrometria de masses, regressió PLS.

ABSTRACT

The aim of this study was to characterize the volatile compounds which contribute to the aroma of Chardonnay wines. Differences of origin or winemaking method were not taken into account. First of all, 48 wines (19 of them were not Chardonnay) were characterized by their degree of typicality according to the « Chardonnay wine » concept, determined by a panel of experts. It allowed to select 18 wines belonging to two different levels of typicality: good examples and bad examples of Chardonnay wine.

The second step of our study was undertaken to find an extraction method resulting in an extract with a good representativeness of the original wine. Three extraction methods were evaluated: solvent extraction with Cl_2CH_2 , wine demixing followed by a vacuum distillation and wine demixing followed by a solvent extraction with Cl_2CH_2 . The obtained extracts were diluted in an ethanol-water solution (12% volume) to be compared to the original wine by a similitude sensory test. The results did show significant differences of representativeness between methods. The methyl chloride extraction was chosen because of its good compatibility with chromatographic analysis and its easiness.

During the third step, we selected olfactometry panelists. Four tests concerning the ability of subjects to describe odors, their repeatability in perceiving and describing odors and the presence of hyposmia, allowed us to select 17 people among 29.

Then, the olfactometric analysis was conducted on the 18 selected wines, by the method of detection frequencies. 72 odorant zones were determined and links could be showed between values of frequencies and typicality of wines, by a PLS regression.

Nevertheless, saturated odorant zones and co-elutions were numerous, indicating an important limit of detection frequency methodologies, when olfactometric indices are used to explain differences between products.

Finally, 101 volatile compounds associated to the 72 odorant zones were found, and 71 of them were identified.

Keywords : aroma, Chardonnay wine, typicality, representativeness, olfactometry, mass spectrometry, PLS regression.

RESUME

L'objet de cette étude est de caractériser les composés volatils contribuant à l'arôme des vins issus du cépage Chardonnay, au delà de toute différence d'origine ou de style de vinification. Dans un premier temps, 48 vins (dont 19 n'étaient pas des Chardonnay) ont été caractérisés selon leur niveau d'appartenance au concept sensoriel « vin de Chardonnay », déterminée par un jury d'experts. Cela nous a permis de sélectionner 18 vins appartenant à deux niveaux de typicité opposés : des bons et des mauvais exemples de vin de Chardonnay.

L'étape suivante a consisté à trouver une méthode d'extraction qui permette d'obtenir un extrait aromatique représentatif de l'arôme du vin d'origine. Trois méthodes d'extraction ont été évaluées : l'extraction au dichlorométhane, l'extraction par démixtion suivie d'une distillation sous vide et l'extraction par démixtion suivie d'une extraction au dichlorométhane. Les extraits obtenus ont été présentés dans un milieu hydroalcoolique (12% vol.) pour leur comparaison avec l'arôme du vin d'origine grâce à un test de similitude. Les résultats n'ont pas permis de conclure à des différences significatives. La méthode d'extraction au dichlorométhane a été choisie pour des raisons de compatibilité avec l'analyse olfactométrique et de facilité de réalisation.

La troisième étape a porté sur la sélection d'un panel destiné à l'étude olfactométrique. Une série de 4 tests relatif à l'aptitude des sujets à décrire les odeurs, à être répétable dans la description et la détection, et à la détection d'hyposmies, nous ont permis de sélectionner 17 sujets parmi 29 candidats.

A l'issue de ces trois étapes d'optimisation, l'analyse olfactométrique a été réalisée sur un sous-ensemble de 18 vins selon la méthode des fréquences de détection. Cette étude a mis en évidence 72 zones odorantes. Des liens entre les valeurs de fréquence et le niveau de typicité des vins ont été établis par une régression PLS. Néanmoins un grand nombre de zones saturées et de coélutions a été mis en évidence. Cela montre une limite importante des méthodes de fréquence de détection dans le cas où les indices olfactométriques obtenus sont utilisés pour expliquer des différences entre produits.

Enfin, 101 composés volatils associés aux 72 zones ont été mis en évidence. 71 d'entre eux ont été identifiés par spectrométrie de masse.

Mots-clé : arôme, vin de Chardonnay, typicité, représentativité, olfactométrie, spectrométrie de masse, régression PLS