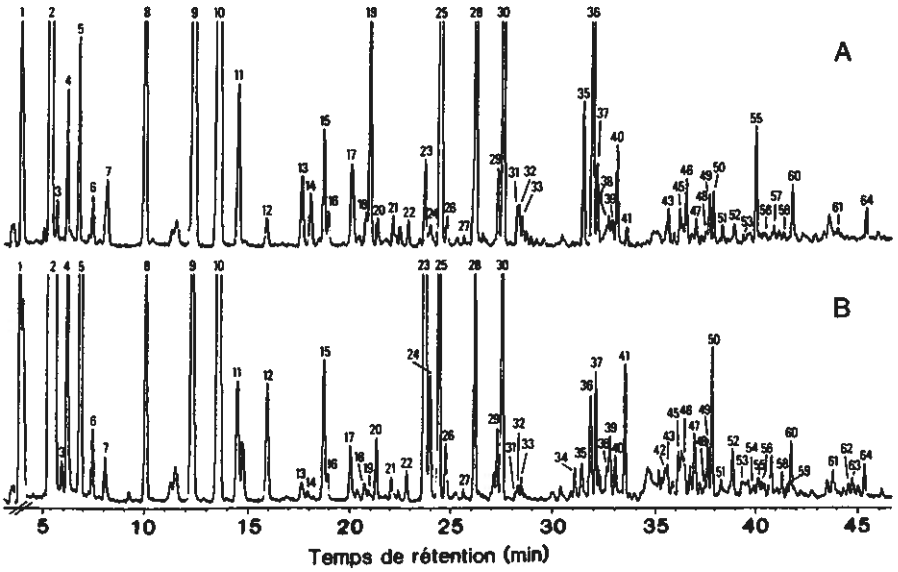
INFORMATION — FAM

Juillet 1997 / 342 P/W

Station fédérale de recherches laitières,
Liebefeld
CH-3003 Berne

Etude des composés volatils du Vacherin fribourgeois et du Vacherin Mont-d'Or

J.O. Bosset, U. Bütikofer,
Th. Berger et R. Gauch



Légende: A = Vacherin fribourgeois; B = Vacherin Mont-d'Or

Fig. 1. Chromatogramme GC-MS typique de chacune des sortes de fromage étudiées

Trav. chim. aliment. hyg. **88**, 233-258 (1997)

Etude des composés volatils du Vacherin fribourgeois et du Vacherin Mont-d'Or*

Study of the Volatile Compounds of the Vacherin Fribourgeois and (Swiss) Vacherin Mont-d'Or Cheese Varieties

Key words: Volatile compounds, Vacherin cheese, Dynamic headspace analysis, GC-MS analysis

Jacques Olivier Bosset, Ueli Bütikofer, Thomas Berger et *Roland Gauch*
Station fédérale de recherches laitières de Liebefeld, Berne

Introduction

Rappel bibliographique

Bien que fort différentes à maints égards, ces deux sortes de fromage décrites par *Montandon* (1) portent le même nom générique: «Vacherin». Il s'agit de deux spécialités très typiques de la Suisse romande dont la production est relativement modeste comparée à celle d'autres fromages suisses, mais dont la demande est en nette progression ces dernières années (tableau 1). Ces deux types de vacherin, qui contribuent d'ailleurs à la diversité d'un plateau de fromages digne de ce nom, font actuellement l'objet de demandes de reconnaissance en tant qu'Appellations d'origine contrôlée (AOC) ou protégée (AOP). A ce titre, elles méritent une étude plus approfondie de leur spécificité et de leur composition, en (arômes) volatils notamment.

On ne trouve en effet qu'un nombre très limité de travaux portant sur ces deux sortes de fromage suisses. En ce qui concerne le Vacherin fribourgeois, on peut rappeler les quelques informations générales données par *Chardonnens* (2, 3) et *Kurmann* (4) ainsi qu'une récente étude de sa composition due à *Sieber* et al. (5). Ces derniers auteurs ont publié sa teneur (moyenne) en eau, en protéines, en matière

* «Mont(-)d'Or» s'écrit généralement avec un trait d'union pour la sorte suisse et sans trait d'union pour la sorte française, mais on trouve de nombreuses exceptions à cette règle qui a été adoptée par commodité pour le présent travail.

Tableau 1. Production de Vacherin fribourgeois et de Vacherin Mont-d'Or comparée à celle d'autres fromages suisses de 1984 à 1996 (source: UCPL, 3000 Berne 6)

	1984		1986		1988		1990	
	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%
Vacherin Mont-d'Or	1 006 656	0,8	866 347	0,7	326 011	0,3	452 837	0,4
Pâtes molles, total	5 457 872	4,3	5 646 293	4,4	4 704 089	3,7	5 275 899	4,2
Vacherin fribourgeois	1 396 066	1,1	1 746 724	1,4	1 610 614	1,3	1 514 068	1,2
Pâtes mi-dures, total	31 900 113	25,3	33 061 504	26,0	33 668 470	26,8	34 149 114	27,0
Pâtes dures, total	86 581 363	68,8	85 624 612	67,4	84 155 653	67,0	82 862 430	65,6
Total général*	125 913 841	100,0	127 022 814	100,0	125 664 567	100,0	126 267 854	100,0

	1992		1994		1996	
	kg	%	kg	%	kg	%
Vacherin Mont-d'Or	514 588	0,4	540 605	0,4	580 691	0,4
Pâtes molles, total	5 348 367	4,1	5 253 601	4,0	5 136 745	4,0
Vacherin fribourgeois	1 667 293	1,3	1 991 603	1,5	2 029 430	1,6
Pâtes mi-dures, total	36 520 002	28,2	38 574 373	29,0	38 515 219	29,8
Pâtes dures, total	82 535 644	63,8	82 896 847	62,4	76 410 388	59,2
Total général*	129 306 622	100,0	132 924 094	100,0	129 115 235	100,0

* incluant aussi les pâtes fraîches

grasse, en lactose résiduel, en acide lactique total, en fractions azotées, en acides aminés totaux (ou constitutifs), en amines biogènes, en vitamines A, E, B_1, B_2 et B_6, en éléments minéraux majeurs ainsi qu'en microéléments.

Quant au Vacherin Mont-d'Or, on peut citer l'article de synthèse de *Neuenschwander* (6) qui décrit en 1957 déjà l'évolution physico-chimique de ce fromage en cours de fabrication et d'affinage (eau, lactose, matière grasse, sel; évolution du pH et ses conséquences; défauts de ce fromage). Dans les années septante une série de travaux ont été publiés sur la composition chimique (7) et la qualité hygiénique (7–11) du Vacherin Mont-d'Or. Plus récemment, on trouve encore une étude de sa composition due à *Flückiger* et al. (12), une étude des peptides de faible poids moléculaire responsables de son goût (13, 14) ainsi que le travail susmentionné de *Sieber* et al. (5) sur sa teneur en nutriments.

Sur les composés volatils de ces deux variétés de vacherins suisses, on ne trouve dans la littérature aucune indication sur le Vacherin fribourgeois et que de rares données sur le Vacherin Mont-d'Or. *Adda* et *Dumont* (15) donnent une indication de la composition en acides gras libres volatils d'un unique Vacherin Mont-d'Or suisse. *Groux* et *Moinas* (16) dressent une brève liste de quelques volatils dominants, mais ne précisent ni l'origine, ni le nombre des échantillons analysés. On doit à *Dumont* et al. (17) la seule étude relativement complète, publiée la même année, sur les composés volatils du «Mont d'Or» français. Tous ces travaux datent de plus de vingt ans.

Historique

Le nom de «Vacherin» pourrait s'expliquer par une transposition au lait de vache d'une appellation donnée anciennement à un fromage de chèvre, le «chevrotin» (6). On suppose en effet que lorsqu'on manqua de lait de chèvre, on passa simplement au lait de vache. Dans tous les cas, la fabrication d'un fromage de type «Vacherin», qu'il soit fribourgeois ou Mont-d'Or (suisse), a dû répondre à une contrainte très pratique: la diminution fort sensible de la production laitière dès la fin de l'estivage, ce qui ne permettait plus de fabriquer des meules aussi importantes que des Gruyère (6). Nos «fruitiers», comme on les appelle parfois en France, ont donc trouvé dans les divers vacherins des sortes de fromages plus petites, plus humides et à durée d'affinage plus courte, à l'instar de fromages tels que tommes, reblochons, bries, camemberts et raclettes.

Une autre origine possible de cette appellation est que le «Vacherin» (pour la sorte fribourgeoise cette fois) tire son nom d'un moine frère, du nom de «Vacarinus», qui aurait été gardien de troupeaux au couvent de Villars-les-Moines. Le fromage dont il aurait tenu la recette de son père à Montserrat se serait ensuite répandu dans tout le Pays de Fribourg sous le nom de «caseus vacarinus», d'où Vacherin, en son honneur et en son souvenir (18). L'aire de production de ce fromage coïncide en effet aux limites territoriales du Canton de Fribourg.

Le terme de «Vacherin» n'est d'ailleurs pas spécifique de la Suisse puisqu'il existe aussi en France un «Mont d'Or» ou «Vacherin du Haut-Doubs» qui est même

antérieur à la sorte suisse. Dans ses articles descriptifs et de synthèse consacrés à la sorte française, *Millet* (19, 20) situe l'origine de ce fromage près de La Rochejean, dans le Haut-Doubs, au pied dudit Mont(-)d'Or, montagne franco-suisse. Bien que cette sorte soit devenue entre-temps une appellation d'origine contrôlée ou protégée (AOC/AOP) (21), elle est restée une spécialité locale. Elle semble avoir été introduite dans le Jura suisse vers le milieu du XIX^{e} siècle où elle a connu un développement beaucoup plus important, car elle répondait à un véritable besoin dans la Vallée de Joux, son berceau vaudois. Il se pourrait même que le succès remporté par ce type de fromage en Suisse ait stimulé, dès la fin du XIX^{e}, la production de son pendant français au point que ces deux sortes se sont dès lors solidement implantées dans le Jura franco-suisse. L'aire de production du Vacherin Mont-d'Or couvre un certain nombre de districts et de communes du Canton de Vaud.

La principale différence qui existe, semble-t-il, entre le Vacherin du Haut-Doubs français et le Vacherin Mont-d'Or suisse est liée aux graves problèmes d'hygiène qu'ont connus ces fromages durant la période 1985–1989 environ et dont les effets se sont cruellement fait sentir sur la demande de la sorte suisse en particulier (tableau 1). Le premier cité est fabriqué au lait cru (21), le second, au lait thermisé. On trouve cependant une seconde différence: la sorte suisse peut encore être produite dans des zones d'ensilage, mais cette particularité pourrait ou même devrait bientôt disparaître avec la reconnaissance d'une AOC/AOP pour cette sorte de fromage (22).

Le Vacherin fribourgeois, le Vacherin Mont-d'Or et le Vacherin du Haut-Doubs ont eu longtemps une caractéristique commune: ils étaient tous trois cerclés ou sanglés avec une écorce d'épicéa qui contribue à la formation de l'arôme de ces fromages (1, 19, 20). Pour des raisons probablement de prix de revient, le Vacherin fribourgeois a par la suite perdu cette pièce de son emballage.

Objectifs de cette étude

Afin de remettre à jour et de compléter les quelques informations éparses, relativement anciennes (1974) et très fragmentaires disponibles sur le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or, une étude des composants volatils de ces deux sortes de fromages a été entreprise en recourant à une technique d'analyse moderne et automatisée, dite d'effluves, utilisée en routine par les auteurs. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une contribution aux démarches susmentionnées en vue de la reconnaissance de ces deux sortes de vacherins suisses en tant qu'AOC/AOP (18, 22). L'objectif est d'en déterminer: i) leurs composants volatils majeurs; ii) les composants volatils qui proviennent spécifiquement du cerclage / sanglage et de l'emballage en bois du Vacherin Mont-d'Or; iii) les composants volatils qui différencient le mieux le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or. Cette étude poursuit ainsi les travaux déjà consacrés aux volatils (de l'arôme) d'autres fromages suisses tels que le Gruyère et L'Etivaz (23–27), l'Emmental (28–32, 47, 48) et l'Appenzell (33).

Partie expérimentale

Réactifs

L'eau utilisée pour disperser les échantillons de fromage est de type Milli-Q. Elle est bouillie pendant environ 10 min à l'air libre, pour la rendre exempte de tout contaminant volatil résiduel, puis stockée dans des bouteilles de verre fermées de façon étanche.

Origine des échantillons de fromages

Les échantillons de Vacherin fribourgeois (N = 8) et Vacherin Mont-d'Or (N = 9) étaient les mêmes que ceux utilisés et étudiés par *Sieber* et al. (5) quant à leur composition chimique générale et à leur valeur nutritive. Ces échantillons provenaient de fromageries différentes connues pour la bonne qualité de leur production.

Préparation et traitement de l'échantillon

Après leur avoir enlevé env. 1 cm de la zone extérieure peu ou non comestible (croûte et morge comprises), les échantillons ont été congelés puis stockés à –18 °C jusqu'au moment de l'analyse. Ils ont alors été râpés, toujours à l'état surgelé, puis finement dispersés pendant env. 1 min dans de l'eau à l'aide d'un homogénéisateur (Polytron type PT 20 00) sur position 3, à raison de 25 g de fromage dans 50 ml d'eau additionnée de 0,6 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 5 mol/l fraîche (Merck pA, art. no 6498). Le pH de cette suspension a finalement été ajusté à la valeur de 7,5 avec cette solution d'hydroxyde de sodium pour prévenir l'entraînement des acides gras libres, quantitativement dominants, lors de l'extraction des composés volatils.

Analyse GC-MS dynamique des effluves

L'analyse des composés volatils a été effectuée en double à l'aide d'une technique d'extraction, d'enrichissement par adsorption sur piège inerte, de désorption thermique, de cryoconcentration et d'injection de type «Purge and Trap» («dynamic headspace analysis») à l'aide d'un système automatique LSC 2000 de Tekmar (Cincinnati, Ohio, USA). Une partie aliquote de 8 g de la suspension précédemment décrite, additionnée de 3 gouttes d'un agent «antimoussant» désodorisé (Emkalyx-Pluronic L61** ou équivalent), a été introduite dans un tube en U adéquat («needle sparger» de Tekmar également) de 25 ml de contenance. Afin d'accroître le temps,

** Ce produit ne semble plus être disponible sur le marché.

donc le chemin de contact entre la suspension et le gaz extracteur, 19 g de perles de verre (5 cm), d'un diamètre de 5 mm, y ont encore été introduits.

L'entraînement a été effectué dans les conditions suivantes: gaz de purge: azote ultra pur; débit de purge: 30 ml/min; prépurge: 1 min; durée et temp. de purge: 20 min à 45 °C (bain-marie); purge de séchage: 20 min; «mount»: 60 °C; «cap cool-down»: –125 °C; préchauffage de désorption: 210 °C; désorption: 4 min à 220 °C; injection: en moins d'une min, de –125 à +200 °C; valve: 150 °C; ligne: 150 °C; «capillary union»: 150 °C; nettoyage du piège par chauffage: 5 min à 260 °C. Le piège utilisé, en acier inoxydable, contenait un mélange de Carbosieve SIII (0,05 g) et de Carbopack B, 60–80 mesh (0,20 g) également fourni par Tekmar (modèle no 8).

La séparation chromatographique a été opérée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) modèle 5890 de Hewlett-Packard, dans les conditions suivantes: gaz porteur: hélium; pression en tête de colonne: 40 kPa; flux du gaz porteur: 1,20 ml/min (mesuré à 80 °C); températures de l'injecteur: 200 °C, de la ligne de transfert au MS: 250 °C; interface: type «open split»; programme de temp.: 13 min à 45 °C; rampe de temp.: 5 °C/min jusqu'à 240 °C, 5 min à 240 °C. Colonne capillaire utilisée: SPB1-SULFUR en silice fondue (30 m × 0,32 mm × 4 µm) de Supelco (CH-1196 Gland).

L'identification des composés et leur semi-quantification (par la mesure comparative de la hauteur des pics chromatographiques) ont été effectuées par spectrométrie de masse (MS) à l'aide d'un détecteur de type MSD 5970 de Hewlett-Packard dans les conditions suivantes: ionisation électronique à 70 eV et 0,8 mA, effectuée en balayage («total ion chromatography») de 19 à 250 daltons (amu); calibrage par «autotuning». La saisie et l'exploitation des données brutes ont été effectuées à l'aide de la «ChemStation» de Hewlett-Packard sur la base des banques de spectres de masse NBS & Wiley de *McLafferty* et *Stauffer* (34) et *de Ten Noever de Brauw* et al. (35). Cette identification des volatils par spectrométrie de masse a été encore confirmée ultérieurement sur la base de leur indice de rétention (indice de Kovats) en recourant à un logiciel de type MassLib (36).

Analyse statistique des résultats

Les analyses statistiques ont été effectuées en 3 étapes successives à l'aide du logiciel Systat pour Windows version 5.0 (37). Vu le nombre élevé de composés volatils à traiter ($n = 70$), un premier tri a été opéré sur la base de la hauteur des pics comparée par le test de Kruskal-Wallis (analyse univariée, test des sommes de rang). Des différences significatives ($p < 0,01$) ont été trouvées pour 36 pics. Ces derniers ont alors été soumis à une analyse discriminante (en mode rétroactif) en deux groupes de 18 pics. Les 7 meilleurs régresseurs de chaque groupe ($R^2 > 0,94$) ont été finalement combinés pour une dernière analyse discriminante.

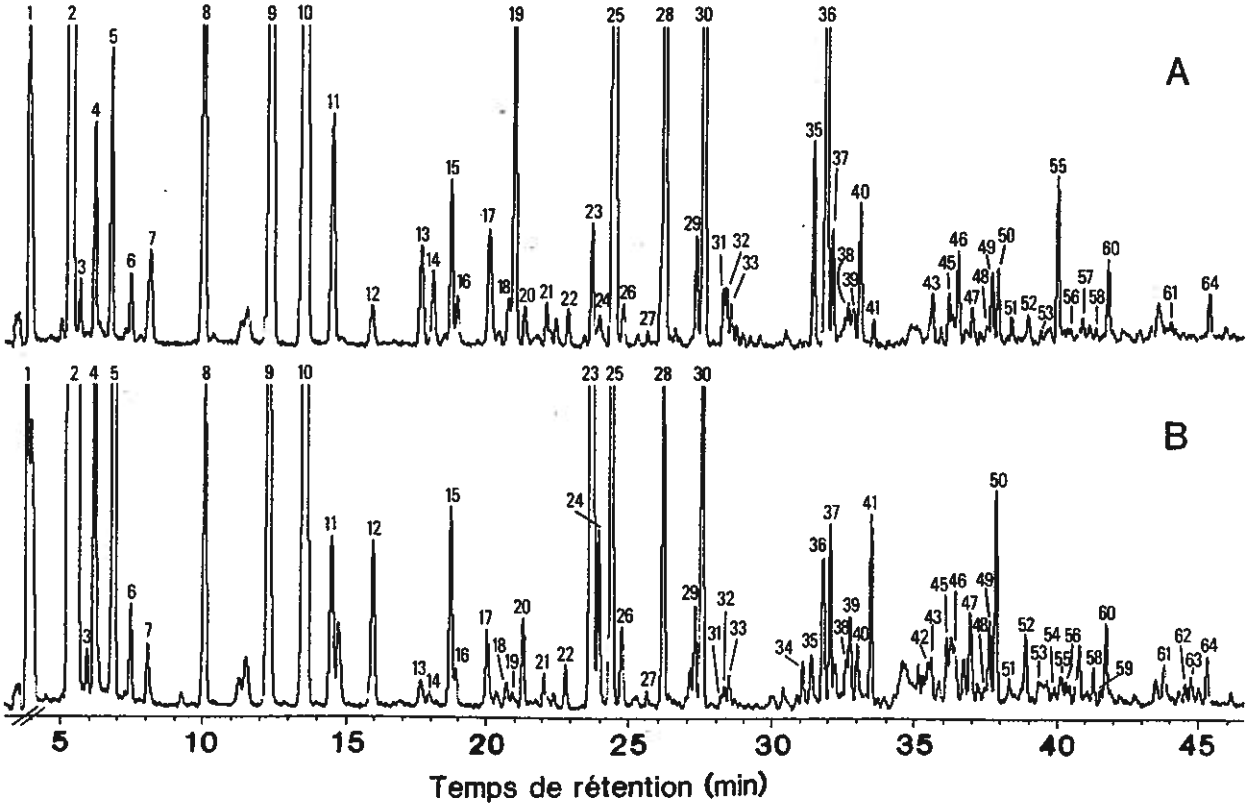
Résultats et discussion

Composés volatils identifiés dans le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or

La figure 1 présente un chromatogramme typique de chacune de ces sortes de fromage. Les mêmes composés y apparaissent avec le même numéro d'ordre.

Sur les 70 composés volatils considérés dans ce travail, 66 ont été identifiés par spectrométrie de masse, parfois de façon provisoire (ip), reportés dans les tableaux correspondant à ces 2 sortes de vacherins suisses et classés par groupes fonctionnels. On y trouve 13 hydrocarbures dont 6 aliphatiques et 7 aromatiques (tableau 2), 15 composés carbonylés dont 7 aldéhydes et 8 méthylcétones (tableau 3), 13 alcools dont 8 primaires, 4 secondaires et 1 aromatique (tableau 4), 8 esters (tableau 5) (un neuvième ester, l'acétate de méthyle, est cité dans le tableau 7 en raison de son chevauchement chromatographique avec le dichlorométhane), 3 composés soufrés (tableau 6) et 3 composés divers (tableau 7).

On retrouve en général les mêmes composés dans ces deux sortes de fromage, mais en concentrations relatives différentes. Les taux d'extraction par «Purge and Trap» ainsi que les facteurs de réponse de ces composés lors de leur détection par MS sont inconnus, mais néanmoins tout à fait comparables pour ces deux sortes de fromages. Les divers tableaux en indiquent les valeurs moyennes, médianes, les



Légende: A = Vacherin fribourgeois; B = Vacherin Mont-d'Or

Fig. 1. Chromatogramme GC-MS typique de chacune des sortes de fromage étudiées

Tableau 2. Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques identifiés dans le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or

Pic No	Composé	RI	PM	Vacherin fribourgeois (N = 8) (unité arbitraire)						
				n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max
32	4- ou 3-octène (ip)			8	148	156	49	33	38	223
33	octane			8	117	117	41	35	31	181
41	nonane			8	68	73	21	31	32	97
50	décane			7	72	54	48	67	nd	207
60	undécane			5	47	26	56	118	nd	226
64	dodécane	1200	170	1	33	nd	26	77	nd	124
16	benzène			8	103	110	31	30	58	138
28	méthylbenzène (= toluène)			8	1902	2021	436	23	725	2321
35	éthylbenzène			8	287	274	170	59	86	651
36	1,3-diméthylbenzène (= m-xylène)			8	554	388	474	86	131	1770
40	1,2-diméthylbenzène (= o-xylène)			8	184	159	115	62	61	468
45	1-éthyl-4-méthylbenzène ou triméthylbenzène (ip)			8	73	60	40	55	30	180
49	1,3,5-triméthylbenzène			8	88	78	56	63	42	239

Pic No	Composé	Vacherin Mont-d'Or (N = 9) (unité arbitraire)							Références bibliogr. à d'autres fromages
		n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max	
32	4- ou 3-octène (ip)	5	32	28	10	30	nd	56	(33)
33	octane	8	49	49	20	41	nd	81	(32, 33)
41	nonane	6	85	35	137	161	nd	523	
50	décane	9	108	50	148	137	27	567	(32)
60	undécane	8	79	52	56	71	nd	222	(32)
64	dodécane	0	nd	nd	0	0	nd	nd	(32)
16	benzène	9	83	88	19	23	48	111	(17, 24, 32)
28	méthylbenzène (= toluène)	9	1107	962	421	38	725	2017	(17, 24, 32)
35	éthylbenzène	9	283	136	285	101	63	1022	(17, 32, 33)
36	1,3-diméthylbenzène (= m-xylène)	9	604	218	861	143	130	2832	(17, 24, 32)
40	1,2-diméthylbenzène (= o-xylène)	9	197	110	205	104	79	733	(17, 24, 32)
45	1-éthyl-4-méthylbenzène ou triméthylbenzène (ip)	9	96	55	71	74	40	253	(17, 32, 33)
49	1,3,5-triméthylbenzène	9	115	70	78	68	50	267	(17, 24, 32)

N = nombre de fromages analysés
n = nombre de fromages ayant ce composé
Moy = Moyenne
éd = Médiane
s = écart-type
cv = coefficient de variation
min = valeur minimale
max = valeur maximale
nd = non détectable (limite de détection = 25)
(ip) = identification provisoire

RI = indice de rétention
PM = poids moléculaire

Tableau 3. Composés carbonylés identifiés dans le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or

Pic No	Composé	RI	PM	Vacherin fribourgeois (N = 8) (unité arbitraire)						
				n	Moy	Méd	*s*	cv (%)	min	max
1	éthanal (= acétaldéhyde)			8	1441	1331	331	23	942	2356
13	3-méthylbutanal			8	311	265	161	52	128	654
18	pentanal			8	83	78	27	33	45	127
29	hexanal			8	240	176	204	85	90	754
38	heptanal			7	94	99	53	57	nd	201
42	benzaldéhyde			2	36	nd	25	69	nd	96
58	nonanal			6	44	37	22	51	nd	98
4	2-propanone (= acétone)			8	1387	576	2094	151	287	6731
9	2-butanone			8	2498	522	4532	181	156	13968
14	3-méthyl-2-butanone			6	138	169	81	59	nd	238
17	2-pentanone			8	352	312	194	55	141	773
26	3-méthyl-2-pentanone			7	101	93	59	58	nd	209
37	2-heptanone			8	485	351	219	45	246	926
55	acétophénone (ip)			5	147	86	160	108	nd	518
57	2-nonanone			8	104	87	45	43	61	211

Pic No	Composé	Vacherin Mont-d'Or (N = 9) (unité arbitraire)							Références bibliogr. à d'autres fromages
		n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max	
1	éthanal (= acétaldéhyde)	9	3882	3671	1390	36	1713	7181	(32, 33)
13	3-méthylbutanal	9	160	179	76	47	48	257	(24, 32, 33)
18	pentanal	9	91	76	59	65	27	233	(24, 32)
29	hexanal	9	291	260	237	81	41	839	(17, 32)
38	heptanal	7	158	106	151	96	nd	520	(17, 24)
42	benzaldéhyde	6	71	35	70	99	nd	247	(17, 24, 32, 33)
58	nonanal	9	86	81	23	26	49	143	(24, 32, 33)
4	2-propanone (= acétone)	9	1735	1991	783	45	366	2924	(16, 32, 33)
9	2-butanone	9	1654	502	2080	126	110	6117	(16, 17, 24, 32, 33)
14	3-méthyl-2-butanone	5	38	27	20	53	nd	95	(32, 33)
17	2-pentanone	9	252	236	108	43	72	448	(16, 17, 24, 32)
26	3-méthyl-2-pentanone	9	196	115	163	84	32	561	(32, 33)
37	2-heptanone	9	527	496	314	60	97	1110	(16, 17, 24, 32, 33)
55	acétophénone (ip)	5	33	26	10	31	nd	49	(17, 24)
57	2-nonanone	9	117	118	54	46	48	209	(16, 17, 24, 32, 33)

Cf. légende du tableau 2

Tableau 4. Alcools primaires, secondaires et aromatique identifiés dans le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or

Pic No.	Composé	RI	PM	Vacherin fribourgeois (N = 8) (unité arbitraire)						
				n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max
2	éthanol			8	18882	15225	10044	53	8711	40950
8	1-propanol			8	1167	720	1100	94	186	2954
12	2-méthyl-1-propanol (= isobutanol)			8	97	82	57	58	32	203
15	1-butanol			8	745	712	635	85	59	1955
23	3-méthyl-1-butanol (= isopentanol)			8	256	219	170	66	89	638
24	2-méthyl-1-butanol			7	179	99	177	99	nd	572
27	1-pentanol			8	81	59	59	73	28	219
34	1-hexanol			3	32	nd	16	49	nd	75
5	2-propanol			8	830	725	399	48	303	1580
10	2-butanol			8	4033	1629	6090	151	213	19180
20	2-pentanol			8	135	101	86	63	52	325
39	2-heptanol			7	139	106	89	64	nd	309
44	phénol (ip)			3	32	nd	11	34	nd	53

Pic No	Composé	Vacherin Mont-d'Or (N = 9) (unité arbitraire)							Références bibliogr. à d'autres fromages
		n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max	
2	éthanol	9	40076	41125	6562	16	25774	48273	(16, 17, 24, 32, 33)
8	1-propanol	9	823	728	417	51	422	1738	(16, 17, 24, 32, 33)
12	2-méthyl-1-propanol (= isobutanol)	9	497	482	173	35	252	892	(17, 24, 32, 33)
15	1-butanol	9	180	125	150	83	45	561	(17, 24, 32, 33)
23	3-méthyl-1-butanol (= isopentanol)	9	6546	5007	2793	43	4380	11964	(17, 24, 32, 33)
24	2-méthyl-1-butanol	9	576	509	174	30	445	1031	(32, 33)
27	1-pentanol	8	47	41	23	49	nd	110	(24, 32, 33)
34	1-hexanol	9	254	177	246	97	92	931	(17, 24, 32, 33)
5	2-propanol	9	3487	2790	1827	52	1723	8001	(17, 24, 32, 33)
10	2-butanol	9	3136	1286	3764	120	296	10678	(17, 24, 32, 33)
20	2-pentanol	9	212	222	100	47	90	401	(16, 17, 24, 32, 33)
39	2-heptanol	9	202	202	96	48	78	387	(16, 17, 24, 32, 33)
44	phénol (ip)	6	108	71	90	84	nd	278	(17, 26, 33)

Cf. légende du tableau 2

Tableau 5. Esters identifiés dans le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or

Pic No	Composé	RI	PM	Vacherin fribourgeois (N = 8) (unité arbitraire)						
				n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max
6	formiate d'éthyle			8	117	115	54	46	34	187
11	acétate d'éthyle			8	287	267	172	60	78	616
21	propionate d'éthyle			4	101	55	103	102	nd	330
22	butyrate de méthyle			3	49	nd	33	67	nd	103
30	butyrate d'éthyle			8	1555	380	2786	179	76	8506
31	acétate de butyle			7	92	99	45	49	nd	159
47	caproate d'éthyle			8	102	79	74	73	32	283
62	caprylate d'éthyle			1	26	nd	2	7	nd	30

Pic No	Composé	Vacherin Mont-d'Or (N = 9) (unité arbitraire)							Références bibliogr. à d'autres fromages
		n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max	
6	formiate d'éthyle	8	285	285	86	30	nd	418	(32)
11	acétate d'éthyle	9	401	396	198	49	157	791	(17, 32, 33)
21	propionate d'éthyle	7	74	65	51	69	nd	196	(32, 33)
22	butyrate de méthyle	9	119	83	75	63	33	240	(32, 33)
30	butyrate d'éthyle	9	1495	1380	716	48	613	3163	(17, 24, 32)
31	acétate de butyle	4	45	nd	45	100	nd	172	(24)
47	caproate d'éthyle	9	358	327	170	48	177	773	(24, 32, 33)
62	caprylate d'éthyle	9	62	59	20	32	36	110	(17, 24, 32, 33)

Cf. légende du tableau 2

Tableau 8. Terpénoïdes identifiés dans le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or

Pic No	Composé	RI	PM	Vacherin fribourgeois (N = 8) (unité arbitraire)						
				n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max
43	α-pinène	947	136	8	160	137	122	76	58	463
48	β-pinène	991	136	7	42	39	12	28	nd	60
52	p-cymol (ip)	1027	134	4	35	nd	19	54	nd	82
53	limonène (ip)	1038	136	3	28	nd	5	19	nd	42
54	1,8-cinéol (ip)	1042	154	0	nd	nd	0	0	nd	nd
56	γ-terpinène	1063	136	1	26	nd	5	18	nd	44
59	fenchone (ip)	1094	152	0	nd	nd	0	0	nd	nd
61	pinocarvéol (ip)	1154	152	0	nd	nd	0	0	nd	nd
63	α-bornéol (endo-)	1181	154	0	nd	nd	0	0	nd	nd
64	α-terpinéol	1197	154	0	nd	nd	0	0	nd	nd

Tableau 7. Composés divers identifiés dans le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or

Pic No	Composé	RI	PM	Vacherin fribourgeois (N = 8) (unité arbitraire)						
				n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max
3	acétonitrile			8	172	170	55	32	50	284
7	dichlorométhane et acétate de méthyle			8	489	344	361	74	58	1118
51	dichlorobenzène (ip)			7	44	41	17	39	nd	81

Pic No	Composé	Vacherin Mont-d'Or (N = 9) (unité arbitraire)							Références bibliogr. à d'autres fromages
		n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max	
3	acétonitrile	8	108	123	54	50	nd	195	(33, 46)
7	dichlorométhane et acétate de méthyle	9	217	182	98	45	123	471	(32, 33, 46)
51	dichlorobenzène (ip)	9	69	71	10	14	52	86	(17, 33, 46)

Cf. légende du tableau 2

Tableau 6. Composés soufrés identifiés dans le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or

Pic No	Composé	RI	PM	Vacherin fribourgeois (N = 8) (unité arbitraire)						
				n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max
19	thioacétate de méthyle (ip)			7	534	285	532	100	nd	1318
25	disulfure de diméthyle			8	8562	6189	7838	92	552	26313
46	trisulfure de diméthyle			8	192	132	157	82	38	534

Pic No	Composé	Vacherin Mont-d'Or (N = 9) (unité arbitraire)							Références bibliogr. à d'autres fromages
		n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max	
19	thioacétate de méthyle (ip)	9	232	213	129	56	37	514	(17, 33)
25	disulfure de diméthyle	9	11443	6969	11176	98	1183	36767	(17, 24, 32)
46	trisulfure de diméthyle	9	229	122	344	150	36	1197	(32, 33)

Cf. légende du tableau 2

Pic No	Composé	Vacherin Mont-d'Or (N = 9) (unité arbitraire)							Références bibliogr. à d'autres fromages
		n	Moy	Méd	s	cv (%)	min	max	
43	α-pinène	6	72	46	60	84	nd	213	
48	β-pinène	6	43	40	17	39	nd	75	(17, 27)
52	p-cymol (ip)	8	67	66	45	66	nd	177	(33)
53	limonène (ip)	7	39	36	14	35	nd	67	(17, 24, 27, 33)
54	1,8-cinéol (ip)	6	41	34	24	58	nd	104	
56	γ-terpinène	5	36	28	14	37	nd	61	(17)
59	fenchone (ip)	3	34	nd	14	40	nd	63	(17)
61	pinocarvéol (ip)	9	112	94	64	57	33	261	
63	α-bornéol (endo-)	9	98	81	59	60	41	241	(17?)
64	α-terpinéol	9	118	90	65	55	52	289	(17)

Cf. légende du tableau 2

Au nombre des composés typiques identifiés de façon provisoire*** ou définitive, on peut citer le p-cymol ou p-cymène (composé identifié dans certains résineux: 43), le limonène (idem: 43), le 1,8-cinéol, le γ-terpinène (idem: 43), le fenchone, le pinocarvéol, l'α-bornéol (endo) (on trouve l'acétate de bornyle cité comme composé de certains résineux: 43), et le α-terpinéol (également un composés des résineux: 43), qui sont pratiquement spécifiques du Vacherin Mont-d'Or.

Certains de ces composés ont déjà été identifiés par *Dumont* et al. (17) dans le Mont d'Or français, parfois même en concentrations plus élevées dans la zone directement en contact avec le bois****. Ces auteurs (17) mentionnent encore une teneur importante en linalool dans le Vacherin du Haut-Doubs. Cette substance n'a pu être mise en évidence dans la variété suisse. Une confusion chromatographique entre le linalool (indice de rétention RI = 1090) et le fenchone (RI = 1094), trouvé en abondance dans le Vacherin Mont-d'Or suisse, est néanmoins exclue, les poids moléculaires de ces deux composés étant suffisamment différents: PM = 136 pour le linalool, PM = 152 pour le fenchone.

Dumont et al. (17) signalent enfin une nette présence d'isobornéol dans la sorte française alors que l'on a trouvé relativement beaucoup d'α-bornéol (endo) dans la sorte suisse. Vu l'extrême difficulté de distinguer ces deux épimères (même PM = 136, RI probablement très voisins, le RI de l'isobornéol n'est pas connu), surtout au voisinage de la limite de détection MS (nd = 25 unités arbitraires), il n'est pas exclu que l'isobornéol de la variété française soit en fait l'α-bornéol (endo) de la variété suisse.

Assez paradoxalement l'α-pinène est nettement moins concentré dans ce type de fromage que dans le Vacherin fribourgeois. *Dumont* et al. (17) ne mentionnent d'ailleurs pas ce composant dans le Vacherin du Haut-Doubs. En ce qui concerne le β-pinène, on n'observe par ailleurs aucune différence significative de répartition entre les deux sortes de vacherin suisses. Ces auteurs (17) localisent le β-pinène surtout dans la croûte de la sorte française. Quant au limonène, sa répartition n'est plus aussi clairement différenciée entre le Vacherin Mont-d'Or (suisse) et le Vacherin fribourgeois. Pour l'α-pinène, le β-pinène et le limonène, ces diverses observations pourraient donc suggérer une origine différente, microbienne (*Lb. acidophilus* par ex. synthétise ce troisième terpène) (44) ou d'affouragement (42).

Composés volatils discriminant le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or

Bien qu'il ne soit pas question de comparer formellement deux sortes de fromages aussi différentes que le Vacherin fribourgeois, une pâte mi-dure, et le

*** Les composés identifiés de façon provisoire sont indiqués par la parenthèse (ip) dans les tableaux 2 à 8.

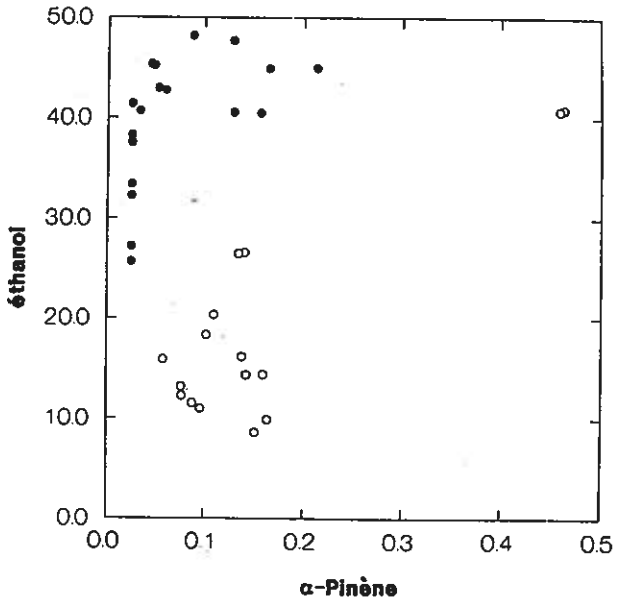
**** Bien que cela eût amélioré la sensibilité des analyses, on a néanmoins renoncé, dans le présent travail, à une étude zonale en raison de la réticence de certaines personnes à consommer la croûte desdits vacherins. Ce travail est prévu dans une phase ultérieure lors de l'étude des divers mécanismes possibles de transfert des terpènes dans les produits laitiers.

Vacherin Mont-d'Or, une pâte molle, il est apparu intéressant de comparer leur teneur en composés volatils. Le tableau 9 en dresse la liste qui discrimine le mieux ces deux sortes de fromage. Le meilleur régresseur pour l'analyse discriminante est l'éthanol suivi de l'α-pinène. La figure 3 indique une seule valeur aberrante (un Vacherin Mont-d'Or, cf. en haut à droite), mais même dans ce cas, les régresseurs de discriminance proposés demeurent valables en raison de la robustesse des tests statistiques appliqués.

Tableau 9. Liste des 4 meilleurs régresseurs permettant de discriminer le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or

Nombre de pics considérés	Composé	No pic (fig. 1)	R^2	R^2 sans VMO aberrant
1	éthanol	2	0,629	0,804
2	α-pinène	43	0,866	0,857
3	caproate d'éthyle	47	0,922	0,916
4	α-terpinéol	64	0,937	0,939

R^2 = coefficient de détermination



Légende: ● : Vacherin fribourgeois; o : Vacherin Mont-d'Or

Fig. 3. Analyse discriminante (Vacherin fribourgeois et Vacherin Mont-d'Or) sur la base des deux meilleurs régresseurs calculés dans le tableau 9 (analyses en double)

Conclusion

Cette étude indique une fois de plus que la plupart des fromages ne se différencient pas par leurs volatils eux-mêmes, mais par le rapport de ces composants entre

eux (33). Ces composés ont des origines très diverses telles que la glycolyse, la protéolyse (par l'intermédiaire d'acides aminés) (24–26) et, dans une moindre mesure, la lipolyse (45). Les méthylcétones et les aldéhydes à nombre d'atomes de carbones impair (< C5) sont générés par une β-oxydation des acides gras insaturés (45). Les esters sont formés par la réaction des acides gras libres avec les alcools correspondants, généralement présents en concentrations relativement élevées. Le phénol provient de la dégradation de la tyrosine, elle-même produite par protéolyse. Les composés chlorés identifiés (dichlorométhane et dichlorobenzène) sont des contaminants ubiquitaires. On les trouve dans pratiquement tous les fromages (46). Dans son magistral article de synthèse, *Lindsay* (47) établit une liste très complète de l'origine possible de toutes ces substances. Seuls en fait les composés terpéniques sont spécifiques du Vacherin Mont-d'Or. Ils proviennent très vraisemblablement du cerclage/sanglage de cette sorte de fromage, ce que supposaient *Dumont* et al. (17), bien que pour certains terpènes tels qu'α-pinène, β-pinène et limonène une origine due au fourrage ou à certains microorganismes ne soit pas à exclure (27, 42).

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier ici toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à cette étude, en particulier MM. *A. Overnay* (Vacherin Fribourgeois SA, Bulle), *Ph. Berthoud* et *A. Meylan* (Centrale du Vacherin Mont-d'Or, Moudon) pour la mise à disposition des échantillons ainsi que pour leur précieuse discussion des résultats, MM. Dr *J.-P. Dumont* (INRA de Nantes), Dr *R. Sieber*, Dr *J.-P. Pauchard*, Dr *R. Daniel* et MM. *J.-P. Häni* (FAM, Liebefeld-Berne), *M. Rolle* (IAG, Posieux), *J.-M. Hofmann* (UCPL, Berne) et *G.J. Steiger* (Mauss) pour leur lecture critique du manuscrit de même que M. *W. Aeberhard* (UCPL, Berne) pour l'aimable mise à disposition des valeurs du tableau 1.

Résumé

Un bref survol de la littérature révèle que le Vacherin fribourgeois et le Vacherin Mont-d'Or, deux spécialités de la Suisse romande, n'ont pratiquement jamais fait l'objet d'une étude de leurs composés volatils neutres et alcalins. Ces derniers ont donc été analysés en double par chromatographie capillaire en phase gazeuse à l'aide d'une méthode dynamique d'espace de tête (Purge & Trap). Les analyses ont été effectuées en double sur 8 Vacherin fribourgeois et 9 Vacherin Mont-d'Or provenant de diverses fromageries renommées. Au total, 66 composés ont été identifiés par spectrométrie de masse et confirmés par leur indice de rétention. Les résultats qualitatifs et semi-quantitatifs (valeurs relatives) sont décrits en terme d'analyse statistique descriptive. Le Vacherin Mont-d'Or contient un certain nombre de composés terpéniques qui proviennent vraisemblablement de son cerclage et de son emballage en bois d'épicéa. Une analyse discriminante montre en outre que 4 substances (éthanol, α-pinène, caproate d'éthyle et α-terpinéol) permettent déjà de distinguer ces deux sortes de Vacherin avec un coefficient de détermination R^2 égal à 0,937. A l'exception des terpénoïdes, les autres composés identifiés sont en général présents dans ces deux sortes de Vacherin suisses, mais en concentrations parfois très différentes. Ces composés ont d'ailleurs également été trouvés dans maints fromages tant suisses qu'étrangers.

Zusammenfassung

Nach einer kurzen Literaturübersicht der Westschweizer Käsespezialitäten «Vacherin Fribourgeois» und «Vacherin Mont-d'Or» werden die Resultate der Untersuchungen ihrer neutralen und basischen flüchtigen Verbindungen präsentiert. Diese Verbindungen wurden mittels dynamischer Dampfraumanalyse («Purge & Trap» Methode) extrahiert und auf einem Gaschromatographen mit Kapillarsäule getrennt. Die Identifizierung und relative Quantifizierung erfolgte mittels Massenspektrometrie (MS) und Retentionsindex. 8 Vacherin Fribourgeois und 9 Vacherin Mont-d'Or Proben aus verschiedenen renommierten Käsereien wurden jeweils zweimal analysiert. Insgesamt wurden 66 flüchtige Verbindungen mittels MS identifiziert. Die Resultate wurden mittels deskriptiver Statistik beschrieben. Vacherin Mont-d'Or enthält einige spezifische Terpene, die wahrscheinlich aus der Verpackung (Schachtel und Holzring aus Fichte) stammen. Die Unterscheidung dieser beiden Käsesorten aufgrund ihrer flüchtigen Verbindungen benötigt lediglich vier Komponenten (Ethanol, α-Pinen, Capronsäureethylester und α-Terpineol). Das Bestimmtheitsmass für die Diskriminierung beträgt $R^2 = 0{,}937$. Ausser den erwähnten Terpenen kommen die übrigen Verbindungen in sehr unterschiedlicher Konzentration in beiden Käsesorten vor. Alle identifizierten flüchtigen Verbindungen sind auch in den meisten in- und ausländischen Käsesorten vorhanden.

Summary

After a brief review of the literature dealing with Vacherin Fribourgeois and Vacherin Mont-d'Or (Swiss) cheese varieties, the results of a study of their neutral and alkaline volatile components are presented. These compounds were extracted using a dynamic headspace (Purge & Trap) method and separated by capillary gas chromatography. The qualitative and semi-quantitative determination (relative measurements) was carried out using mass selective detection and retention index. Eight Vacherin Fribourgeois and nine Vacherin Mont-d'Or cheeses produced by well-known factories were analysed in duplicate. In total, 66 components were identified. The results are presented using descriptive statistics. Mont-d'Or cheese contains some specific terpenoids, probably due to the piece of wood (spruce) surrounding the small cheese loaf (approx. 500–1.000 g). Four compounds (i.e. ethanol, α-pinene, ethyl caproate and α-terpineol) are sufficient to distinguish between the two Vacherin cheese types with a coefficient of determination $R^2 = 0.937$. With the exception of terpenoids, most components identified were present in both cheese types, but frequently in different concentrations. These compounds have already been found in different Swiss and foreign cheese varieties.

Bibliographie

1. *Montandon, J.:* Les fromages de Suisse: Origines, histoire, traditions et folklore & La cuisine au fromage. Edita, 3 Rue de la Vigie, Lausanne 1980.
2. *Chardonnens, A.:* Le vacherin fribourgeois pour la fondue: Contributions à l'étude de la maturation de ce fromage. Rapports de l'Institut Agricole de Fribourg, 43–50 (1919).
3. *Chardonnens, A.:* Le vacherin fribourgeois. Etrennes fribourgeoises **65**, 191–201 (1932).
4. *Kurmann, J.A.:* Observations et réflexions sur le traitement du lait pour la fabrication de Vacherin fribourgeois. Lait. Romand 91 (2), 10–11 (1965).

5. *Sieber, R., Badertscher, R., Fuchs, Doris* und *Nick, B.:* Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung schweizerischer konsumreifer Weich- und Halbhartkäse. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **85,** 366–381 (1994).
6. *Neuenschwander, A.:* Les fromages à pâte molle en Suisse romande: Le Vacherin du Mont-d'Or – Etude de son évolution physico-chimique en cours de fabrication et d'affinage (20 pp). Imprimerie du Léman SA, Terreaux 27, Lausanne 1957.
7. *Sozzi, T.* et *Shepherd, D.:* Evolution de la composition chimique et de la flore microbienne du fromage de Vacherin au cours de la maturation. Lait **52,** 203–219 (1972).
8. *Sozzi, T.* et *Maret, R.:* Etude sur la microflore lactique du fromage «Vacherin Mont-d'Or». Lait **53,** 280–294 (1973).
9. *Masson, A.:* La flore microbienne du Vacherin Mont d'Or. Trav. chim. alim. hyg. **61,** 260–266 (1970).
10. *Masson, A.:* La qualité hygiénique du fromage suisse «Vacherin Mont-d'Or». Lait **57,** 271–277 (1977).
11. *Masson, A.:* Bactériologie du Vacherin Mont d'Or. Swiss Food **6** (5), 17–20 (1984).
12. *Flückiger, E., Schilt, P.* und *Lowe, Annemarie:* Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung in der Schweiz hergestellter konsumreifer Weichkäse. Schweiz. landw. Forschung. **11,** 13–26 (1972).
13. *Mojarro-Guerra, Sandra H.:* Isolation of low-molecular-weight taste peptides from Vacherin Mont d'Or Cheese. Diss. ETH 8913, Zurich 1989.
14. *Mojarro-Guerra, Sandra H., Amado, R., Arrigoni, Evi* and *Solms, J.:* Isolation of low-molecular-weight taste peptides from Vacherin Mont d'Or cheese. J. Food Sci. **56,** 943–947 (1991).
15. *Adda, J.* et *Dumont, J.P.:* Les substances responsables de l'arôme des fromages à pâte molle. Lait **54,** 1–21 (1974).
16. *Groux, M.* et *Moinas, M.:* La flaveur des fromages. II. Etude comparative de la fraction volatile neutre de divers fromages. Lait **54,** 44–52 (1974).
17. *Dumont, J.P., Roger Sylviane, Cerf. Paule,* et *Adda, J.:* Etude de composés volatils neutres présents dans le Vacherin. Lait **54,** 243–251 (1974).
18. *Interprofession du Vacherin fribourgeois:* Vacherin fribourgeois: demande d'une Appellation d'Origine Contrôlée, VAFSA, Rue de l'Industrie 1, CH-1630 Bulle 1: Projet du 1er juin 1996.
19. *Millet, J.:* «Mont d'Or» ou «Vacherin du Haut-Doubs» vingt-cinquième fromage d'appellation d'origine. Techn. lait. **996** (3), 31–39 (1985).
20. *Millet, J.:* Le fromage «Mont d'Or» ou «Vacherin du Haut-Doubs» ou «Vacherin». Revue des ENIL **94,** 12–29 (1985).
21. *Bussy, Claire:* L'AOC Mont d'Or, Vacherin du Haut-Doubs (annexe 4). In: Vacherin Mont d'Or et Appellation d'Origine Protégée. Etude de faisabilité. Institut d'économie rurale, Antenne romande de l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich, EPFL/DGR, CH-1015 Lausanne 1995.
22. *Anonyme:* Projet de demande AOC Vacherin Mont-d'Or, Centrale du Vacherin Mont-d'Or, Rue Grenade 40, CH-1510 Moudon, Juillet 1996.
23. *Liardon, R., Bosset, J.O.* and *Blanc, B.:* The aroma composition of Swiss Gruyère cheese. I. The alkaline volatile components. Lebensm.- Wiss. -Technol. **15,** 143–147 (1982).
24. *Bosset, J.O.* and *Liardon, R.:* The aroma composition of Swiss Gruyère cheese. II. The neutral volatile compounds. Lebensm.- Wiss. -Technol. **17,** 359–362 (1984).

25. *Bosset, J.O.* and *Liardon, R.:* The aroma composition of Swiss Gruyère cheese. III. Relative changes in the content of alkaline and neutral volatile components during ripening. Lebensm.- Wiss. -Technol. **18,** 178–185 (1985).
26. *Bosset, J.O., Collomb, M.* and *Sieber, R.:* The aroma composition of Swiss Gruyère cheese. IV. The acidic volatile components and their changes in content during ripening. Lebensm.- Wiss. -Technol. **26,** 581–592 (1993).
27. *Bosset, J.O., Bütikofer, U., Gauch, R.* et *Sieber, R.:* Caractérisation de fromages d'alpages subalpins suisses: mise en évidence par GC-MS de terpènes et d'hydrocarbures aliphatiques lors de l'analyse par «Purge and Trap» des arômes volatils de ces fromages. Schweiz. Milchw. Forschung **23,** 37–41 (1994).
28. *Klein, B., Gauch, R.* and *Bosset, J.O.:* Comparison of four extraction, concentration and injection techniques for volatile compounds analysis by GC-MS: An application to the study of the volatile flavour of Swiss emmentaler cheese. In: Thomas, A.F. and Bessière, Y. (eds). Flavour Science and Technology, 205–208. J. Wiley & Sons Limited, Chichester 1990.
29. *Bosset, J.O., Collomb, M., Eberhard, P., Grand, M., Lavanchy, P., Kaufmann, E.* et *Kreuter, U.:* Application de méthodes d'analyse statistique univariée et multivariée à l'étude parallèle de critères chimiques, biochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensoriels du fromage d'Emmental au moment de sa taxation. Partie I: Analyse de quelques profils de distribution. Chimia **46,** 406–415 (1992).
30. *Bosset, J.O., Collomb, M., Eberhard, P., Grand, M., Lavanchy, P., Kaufmann, E.* et *Kreuter, U.:* Application de méthodes d'analyse statistique univariée et multivariée à l'étude parallèle de critères chimiques, biochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensoriels du fromage d'Emmental au moment de sa taxation. Partie II: Analyse de corrélation. Lebensm.-Technol. **26,** 111–116 (1993).
31. *Bosset, J.O., Collomb, M., Eberhard, P., Grand, M., Lavanchy, P., Kaufmann, E.* et *Kreuter, U.:* Application de méthodes d'analyse statistique univariée et multivariée à l'étude parallèle de critères chimiques, biochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensoriels du fromage d'Emmental au moment de sa taxation. Partie III: Analyse de régression linéaire multiple et analyse discriminante. Lebensm.-Technol. **26,** 151–159 (1993).
32. *Bosset, J.O., Gauch, R., Mariaca, R.* and *Klein, B.:* Comparison of various sample treatments for the analysis of volatile compounds by GC-MS: Application to the Swiss Emmental Cheese. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **86,** 672–698 (1995).
33. *Bosset, J.O.* and *Gauch, R.:* Comparison of the volatile flavour compounds of six European «AOC» Cheeses by using a new dynamic headspace GC/MS-method. Int. Dairy J. **3,** 359–377 (1993).
34. *McLafferty, F.* and *Stauffer, D.* (eds): Wiley Registry of Mass spectral Data, 4. edition, Wiley and Sons, New York 1988.
35. *Ten Noever de Brauw, M.C., Bouwman, J., Tas, A.C.* and *La Vos, G.F.* (eds): Compilation of mass spectra of volatile compounds in food, Central Institute for Nutrition and Food Research TNO, NL-Zeist 1979.
36. *Körnig, S.A.:* Chemical Concepts, Mass Spectrometry, P.O. Box 10 02 02, D-69469 Weinheim.
37. Systat Inc Systat for Windows, version 5.01, Evanston Illinois, USA 1992.
38. *Croteau, R.* and *Johnson, M. A.:* Biosynthesis of terpenoids wood extractives. In *Biosynthesis and biodegradation of wood components.* Takayoshi Higuchi, eds, Academic Press, 379–437, Orlando 1985.

39. *Zavarin, E.* and *Snajberk, K.:* Monoterpenoid and morphological differentiation within *Pinus cembroides.* Biochem. Systematics Ecology **13**, 89–104 (1985).
40. *Boscherini, G.* and *Michelozzi, M.:* Capillary gas chromatography of the terpene components of *Picea abies K. J. High Resol. Chromatogr.* **16**, 619–620 (1993).
41. *Wolf, H.:* Untersuchungen zur genetischen Variation des Monoterpenmusters im Nadelharz der Weisstanne *(Abies alba Mill.)*. Schriftenreihe der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Universität München und der Bayerischen Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt **116**, Lehrstuhl für Forstpflanzenzüchtung der Ludwig-Maximilians-Universität München 1992.
42. *Mariaca, R., Berger, T., Gauch, R., Imhof, M., Jeangros, B.* and *Bosset, J.O.:* The relationship between characteristics of grass and those of milk, cream, and L'Etivaz or Gruyère cheese. Part II. Occurrence of volatile mono- and sesquiterpenoids in highland and lowland plant species as possible precursors for flavour compounds in milk and dairy products. J. Food Agric. Chem. (submitted, 1997).
43. *Kimball, B.A., Craver, R.K., Johnston, J.J.* and *Nolte, D.L.:* Quantitative analysis of the mono- and sesquiterpenoids of Douglas-fir sapwood by solvent extraction and gas chromatography with mass selective detection. J. High. Resol. Chromatogr. **18**, 221–225 (1995).
44. *Imhof, R., Glättli, H.* and *Bosset, J.O.:* Volatile organic compounds produced by thermophilic and mesophilic single strain dairy starter cultures. Lebensm.- Wiss. u. -Technol. **28**, 78–86 (1995).
45. *Dumont, J.P.* and *Adda, J.:* Flavour formation in dairy products. In: Progress in flavour research (Land, D.G. and Nursten, H.E., eds), p. 245–262. Applied Sci. Publ. London 1979.
46. *Imhof, R., Gauch, R., Sieber, R.* und *Bosset, J.O.:* Über einige flüchtige organische Verunreinigungen in Milch und Milchprodukten. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **85**, 681–703 (1994).
47. *Lindsay, R.C.:* Formation of flavour compounds during cheese ripening. Lait, in press (1997).
48. *Bosset, J.O., Bütikofer, U., Gauch, R.* und *Sieber, R.:* Reifungsverlauf von in Folien verpacktem Emmentaler mit und ohne Zusatz von *Lactobacillus casei* subsp. *casei.* II. Gaschromatographische Untersuchung einiger flüchtiger, neutraler Verbindungen mit Hilfe einer dynamischen Dampfraumanalyse. Lebensm.-Wiss.-Technol. (im Druck).
49. *Rychlik, M., Warmke, R.* and *Grosch, W.:* Ripening of Emmental cheese wrapped in foil with and without addition of *Lactobacillus casei* susp. *casei.* III. Analysis of character impact flavour compounds. Lebensm.-Wiss.-Technol. (im Druck).

Dr J. O. Bosset
U. Bütikofer
T. Berger
R. Gauch
Station fédérale de recherches
laitières de Liebefeld
CH-3003 Berne