



HAL
open science

Contribution à l'étude de l'expression aromatique fruitée des vins rouges : Importance du niveau pré-sensoriel dans les interactions perceptives.

Margaux Cameleyre

► To cite this version:

Margaux Cameleyre. Contribution à l'étude de l'expression aromatique fruitée des vins rouges : Importance du niveau pré-sensoriel dans les interactions perceptives.. Ingénierie des aliments. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0947 . tel-02422221

HAL Id: tel-02422221

<https://theses.hal.science/tel-02422221>

Submitted on 21 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA VIE ET DE LA SANTÉ
SPÉCIALITÉ ŒNOLOGIE

par

Margaux CAMELEYRE

née le 21 Décembre 1989 à Bordeaux (33)

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'EXPRESSION AROMATIQUE FRUITÉE DES VINS ROUGES.

IMPORTANCE DU NIVEAU PRÉ-SENSORIEL DANS LES INTERACTIONS PERCEPTIVES.

Sous la direction du
Pr. Jean-Christophe BARBE

Soutenu publiquement le
20 Décembre 2017

Membres du jury :

M. RAZUNGLES Alain	Professeur – Montpellier SupAgro, France	Président
Mme. ATHÈS-DUTOUR Violaine	Professeur – AgroParisTech, France	Rapportrice
M. THOMAS-DANGUIN Thierry	Chargé de Recherches – INRA CSGA Dijon, France	Rapporteur
M. BACH Benoît	Professeur – Ecole d'ingénieurs de Changins, Suisse	Examineur
Mme. TEMPÈRE Sophie	Maître de Conférences – ISVV, Univ. de Bordeaux, France	Membre invité
Mme. COULON Joana	Responsable R&D – Biolaffort, Bordeaux, France	Membre invité
M. BARBE Jean-Christophe	Professeur – Bordeaux Sciences Agro, France	Directeur de thèse

A ma famille.

« Je suis entrée dans le monde du vin sans autre formation professionnelle qu'une gourmandise certaine des bonnes bouteilles. »

Sidonie-Gabrielle Colette

J'exprime toute ma reconnaissance à Jean-Christophe Barbe pour m'avoir permis de travailler sur ce vaste sujet et d'avoir assuré l'encadrement de ce travail de thèse au sein de l'axe Qualité et Identité du Vin de l'Unité de Recherche en Œnologie. Je le remercie de m'avoir fait confiance, et de m'avoir fait bénéficier de ses judicieux et précieux conseils scientifiques et œnologiques. Je le remercie également pour m'avoir transmis cette prise de recul et ce sens du détail nécessaires à tout chercheur. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Madame Violaine Athès-Dutour et Monsieur Thierry Thomas-Danguin pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail de thèse, mais également Monsieur Alain Razungles pour avoir accepté de présider ce jury de thèse. Je remercie également Monsieur Benoît Bach et Mesdames Joana Coulon et Sophie Tempère d'avoir participé à ce jury. Je vous exprime à tous ma reconnaissance d'avoir accepté de juger ce travail et de discuter de l'ensemble de ces résultats.

Merci également à Messieurs Ziya Gunata et Thierry Amédée d'avoir participé à mon comité de suivi de thèse.

Ce travail de recherche a été soutenu financièrement par le Conseil Interprofessionnel des Vins de Bordeaux (CIVB), Bordeaux Sciences Agro, la Région Nouvelle Aquitaine et FranceAgriMer. Je leur exprime toute ma gratitude.

Je remercie également Gilles de Revel et Stéphanie Marchand pour leurs conseils scientifiques mais aussi pour les discussions moins scientifiques lors de ces années pendant les réunions café et les sorties labo.

Merci à Marie-Claire Perelló, Céline Franc et Laurent Riquier pour les nombreux échanges, qu'ils soient techniques ou non, et pour vos encouragements. Laurent, merci pour l'aide sur les analyses de dernière minute ! Céline, merci beaucoup pour tes conseils sur la GC et la chromatographie en général, notamment lors du développement analytique. MCP, merci d'avoir été là au début de mon stage et de nous avoir coachés à notre arrivée !

Un énorme merci à tous les thésards (anciens ou actuels), aux post-docs et aux stagiaires qui ont été de véritables compagnons pendant ces années ! Merci plus particulièrement à :

Georgia Lytra, *Yulie*, merci pour tout. Merci d'avoir été là depuis le premier jour de mon stage, pour m'avoir enseigné et me transmis tes connaissances scientifiques sur les esters, les interactions perceptives, la GC-MS... Et j'en oublie très certainement ! Ton aide a été précieuse dans la réalisation de cette thèse. Merci pour ta gentillesse et tes encouragements, pour m'avoir soutenue dans la bonne humeur, ainsi que pour tous les moments moins scientifiques ! Σ

‘ευχαριστώ πολύ που ήσουν δίπλα μου. Ήσουν η μεγάλη μου αδερφή καθόλη τη διάρκεια της πορείας μου. Σ’αγαπώ πολύ Γιουλάκι μου.

Je souhaiterai remercier Sophie Tempère pour son aide dans la mise en place et le traitement des dégustations ! Merci beaucoup Soso d’avoir toujours pris le temps de m’expliquer certains concepts d’analyse sensorielle, mais aussi pour ton enthousiasme et toutes les discussions que l’on a pu avoir au cours de ces années !

Un immense merci à toutes les personnes qui m’ont accompagnée au quotidien dans le labo. Merci aux deux *cocos* alias Maxime & Nicolas, à Magali, à Marine T., à Jochen, à Marine G., à Justine, à André et à Tiziana. Merci à vous tous pour la bonne humeur quotidienne et les fous rires pendant les manip et les (longues) journées d’intégrations des chromato !

Anna, Alice, Cécile, Marion et Marta. Les filles, on l’a fait, nous avons vaincu la thèse !! Merci pour votre humour et votre bonne humeur qui ont égayé mes journées durant ces 3 ans ! Merci pour toutes ces pauses café/thé, nos discussions sur le toit, nos grands moments de rigolades, mais aussi pour toujours avoir été là dans les moments moins joyeux ! Sans vous, ces 3 années n’auraient pas été les mêmes. Merci d’avoir supporté mes blagues et mes chansons pourries ! Et il y en a eu !! Un remerciement particulier à Marion, ma comparse depuis le stage qui a toujours été là dans les bons comme dans les mauvais moments ! Merci à toi pour tous ces beaux souvenirs qui resteront, pour les coups de pieds de motivation et les très (ou trop suivant à qui on pose la question) nombreux délires avec Max & Nico dans le bureau !

En parlant de bureau, merci aux anciens, Mariette et Fety (alias FiestaJ) pour nous avoir supportés pendant leur année charnière ! Merci également à Maroula et Hugo, et à Emilien, lui aussi compagnon de galère expatrié chez les levures !

Merci également à toute l’équipe de Microbiologie & Microflora pour tous les bons moments au café du matin et aux repas !

Merci à Victoria Madrelle qui lors de son stage a pu m’aider sur l’avancement de ces travaux de thèse.

Merci à l’ensemble des (nombreux) dégustateurs qui sont venus durant ces 4 ans donner un peu de leur temps et de leur nez lors des nombreuses séances d’analyse sensorielle, et sans qui ces résultats ne pourraient pas exister. Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce que ces travaux soient tels qu’ils sont dans ce manuscrit.

Merci aux copains pour leur soutien réconfortant. Merci à Gaby et Aurélien d'être là depuis longtemps, et de m'avoir sorti la tête de la thèse à de nombreuses reprises ! Merci à toi Gaby d'être toujours là. Merci à Rachel & Lorène d'avoir été là et d'être encore là pour me faire rire, même à distance ! Merci à Phi-Vu, Emilie & Joris, Cha et la team Schlösser Steffie & Cédric pour tous les bons moments pendant nos soirées qui m'ont permis d'oublier pendant quelques heures les manips et le manuscrit.

Enfin, merci à toute ma famille et à mes proches qui m'ont encouragé quotidiennement et qui m'ont permis de ne pas baisser les bras face à la thèse. Merci à mes sœurs, Mathilde et Marielle, de m'avoir supportées pendant nos années de colocation. Merci à mes parents, sans qui je n'en serais certainement pas là. Merci de m'avoir toujours soutenue dans mes choix d'études, d'avoir relu attentivement chaque lettre de ce manuscrit, et de m'avoir donné la force d'aller au bout de ce que j'entreprends.

Pour finir, merci à Marc d'avoir été à mes côtés et m'avoir épaulée, surtout pendant ces derniers mois de rédaction. Merci pour m'avoir motivée, pour ton soutien inconditionnel et tous les beaux moments que l'on a partagé (et ceux à venir !).

VALORISATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE

PUBLICATIONS DANS DES JOURNAUX INTERNATIONAUX A COMITÉ DE LECTURE

Cameleyre, M., Lytra, G., Barbe J-C. Static Headspace Analysis Using Low-Pressure Gas Chromatography and Mass Spectrometry, Application to Determining Multiple Partition Coefficients: A Practical Tool for Understanding Red Wine Fruity Volatile Perception and the Sensory Impact of Higher Alcohols. *Analytical Chemistry*. **2018**. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b01896. *Accepté*.

Lytra, G., Franc, C., **Cameleyre, M.**, Barbe, J-C. Study of substituted ester formation in red wine: quantitative determination and enantiomeric separation of substituted esters and their corresponding acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **2017**, (65), 5018-5025

Cameleyre, M., Lytra, G., Tempere, S., Barbe, J-C. 2-Methylbutyl Acetate in wines: Enantiomeric Distribution and Sensory Impact on Red Wine Fruity Aroma. *Food Chemistry*. **2017**, (237), 364-371.

Lytra, G., **Cameleyre, M.**, Tempere, S., Barbe, J. C. 2015. Distribution and Organoleptic Impact of Ethyl 3-Hydroxybutanoate Enantiomers in Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2015**, (48), 10484-10491.

Cameleyre, M., Lytra, G., Tempere, S., Barbe, J. C. Olfactory Impact of Higher Alcohols on Red Wine Fruity Ester Aroma Expression in Model Solution. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2015**, 63 (44), 9777-9788.

COMMUNICATIONS AU COURS DE CONGRÈS

COMMUNICATIONS ORALES

Cameleyre, M., Lytra, G., Tempere, S., Barbe, J. C. Impact of non-fruity compounds on red wines fruity aromatic expression: the role of higher alcohols. *Macrowine*. Changins, Suisse, 27 - 30 Juin 2016.

Lytra, G., **Cameleyre, M.**, Tempere, S., Barbe, J. C. Red wine substituted esters involved in fruity aromatic expression: an enantiomeric approach to understand their sensory impact and their formation pathway. *Macrowine*. Changins, Suisse, 27 - 30 Juin 2016.

Lytra, G., Tempere, S., **Cameleyre, M.**, de Revel, G., Barbe, J.-C. How does stereoisomery of substituted esters affect red wine fruity aroma? *10ème Symposium International d'Oenologie de Bordeaux*. Bordeaux, France, 29 Juin – 1er Juillet 2015.

COMMUNICATIONS AFFICHÉES

Cameleyre, M., Lytra, G., Tempere, S., Barbe, J.-C. Perceptive Interactions in Red Wines: How Physico-Chemicals Pre-Sensorial Effects May Affect Red Wine Fruity Aromatic Expression? *Weurman Flavour Research Symposium*. Graz, Autriche. 18 – 22 Septembre 2017.

Cameleyre, M., Lytra, G., Héricet, C., Barbe, J.-C. Method Development for Multiple Partition Coefficients Determination to Understand Headspace Aroma Distribution of Complex Mixture. *Weurman Flavour Research Symposium*. Graz, Autriche. 18 – 22 Septembre 2017.

Cameleyre, M., Lytra, G., Barbe, J.-C. Understanding Headspace Aroma Distribution Using Partition Coefficient Determination. *10th Young Scientist Symposium*. Pessac, France, 18 – 19 Mai 2017.

Cameleyre, M., Lytra, G., Barbe, J.-C. Partition coefficient: A practical tool to understand headspace partitioning in wine glasses. *17ème Journée Scientifique de l'Ecole Doctorale des Sciences de la Vie et de la Santé*. Talence, France, 12 Avril 2017.

Cameleyre, M., Barbe, J.-C. Rôle des constituants non fruités sur l'expression aromatique fruitée des vins rouges. *13ème Journée Technique du Conseil Interprofessionnel du Vin de Bordeaux*. Bordeaux, France, 14 Février 2017.

Cameleyre, M., Lytra, G., Tempere, S., de Revel, G., Barbe, J. C. How do higher alcohols affect the perception of red wine fruity aromatic expression? *16ème Journée Scientifique de L'Ecole Doctorale des Sciences de la Vie et de la Santé*. Arcachon, France, 6 Avril 2016.

Cameleyre, M., Lytra, G., Tempere, S., de Revel, G., Barbe, J. C. Study of sensory interactions among fruity and non-fruity compounds in various mixtures. *10ème Symposium International d'Oenologie de Bordeaux*. Bordeaux, France, 29 Juin – 1er Juillet 2015.

SOMMAIRE

Liste des tableaux.....	I
Liste des figures.....	IV
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
PARTIE I – CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I. LES VINS ROUGES : TYPICITÉ OLFACTIVE ET EXPRESSION AROMATIQUE FRUITÉE	7
1. Spécificité et typicité de l’arôme fruité des vins rouges	7
2. Composés volatils pouvant intervenir dans l’expression aromatique fruitée des vins rouges.....	8
2.1. Les esters éthyliques et acétates.....	8
2.1.1. Les esters éthyliques d’acides gras.....	9
2.1.2. Les acétates d’alcools supérieurs	9
2.1.3. Les esters éthyliques d’acides substitués	10
2.2. Les norisoprénoides.....	12
2.3. Les terpènes et les terpénols.....	13
2.4. Les lactones.....	13
2.5. Les composés soufrés	14
2.6. Les composés carbonylés.....	15
II. OLFACTION : PHYSIOLOGIE, PERCEPTION, ET MÉTHODOLOGIE SENSORIELLE.....	17
1. Physiologie de l’olfaction.....	17
1.1. Muqueuse et récepteurs olfactifs.....	18
1.2. Génération du signal olfactif : du bulbe jusqu’au système nerveux central.....	20
1.2.1. Le bulbe olfactif	20
1.2.2. Projections olfactives vers les centres supérieurs : traitement de l’information olfactive.....	21
2. Les différents types de perception des odeurs.....	22
2.1. Perception quantitative	23
2.2. Perception qualitative	24

2.3.	Perception hédonique de l'odeur.....	25
3.	Interactions perceptives et mélanges d'odeurs : théories et définitions.....	25
3.1.	Modifications de la perception quantitative	26
3.2.	Modifications de la perception qualitative	28
3.3.	Sièges des interactions perceptives.....	30
3.3.1.	Le niveau pré-sensoriel.....	30
3.3.2.	Le niveau sensoriel périphérique.....	30
3.3.3.	Interactions au niveau neurophysiologique.....	32
3.3.4.	Le niveau central.....	32
4.	Les différentes épreuves d'analyses sensorielles.....	33
4.1.	Les tests discriminatifs.....	33
4.2.	Les tests descriptifs	35
4.3.	Les tests hédoniques.....	36
4.4.	Facteurs influençant la réponse sensorielle.....	36
III.	LIBÉRATION DES COMPOSÉS D'ARÔMES ET INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES.	39
1.	Transfert d'arôme entre une phase liquide et gazeuse.....	39
1.1.	Répartition des composés odorants entre deux phases : expression du coefficient de partage	39
1.2.	Cas idéal.....	40
1.3.	Cas général	41
2.	Interactions entre la matrice et les molécules odorantes. Conséquences sur la perception.....	42
2.1.	Effets de la présence d'éthanol	42
2.2.	Effets des polyphénols.....	44
2.3.	Effets des polysaccharides et des protéines.....	45
2.4.	Autres paramètres impactant les coefficients de partage	45
3.	Méthodes de détermination des coefficients de partage.....	46
3.1.	Méthodes d'analyse dynamique de l'espace de tête	46

3.2.	Méthodes statiques de l'analyse de l'espace de tête	47
3.2.1.	Détermination du coefficient de partage avec étalonnage en phase liquide	47
3.2.2.	Détermination du coefficient de partage sans étalonnage en phase liquide	49
PARTIE II – MATÉRIELS ET MÉTHODES.....		53
I.	ÉVALUATIONS SENSORIELLES.....	54
1.	Produits de référence.....	54
2.	Matrices et reconstitutions aromatiques	55
2.1.	Matrices utilisées pour l'étude des reconstitutions aromatiques	55
2.2.	Reconstitutions aromatiques mises en œuvre.....	55
3.	Analyses sensorielles : conditions et paramètres.....	57
3.1.	Panels	57
3.2.	Environnement.....	58
3.3.	Verres	58
3.3.1.	Verres INAO.....	58
3.3.2.	Verres à double compartiment.....	59
4.	Les épreuves	60
4.1.	Tests discriminatifs	60
4.1.1.	Tests triangulaires en verre INAO	60
4.1.2.	Réalisation de tests triangulaires dans les verres doubles.....	68
4.1.3.	Seuils de détection.....	70
4.1.4.	Application du modèle de Feller	73
4.2.	Tests descriptifs	73
4.2.1.	Description olfactive.....	73
4.2.2.	Etablissement de profils sensoriels.....	74
4.2.3.	Modélisation de Patte et Laffort	78
II.	ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES.....	80

1. Dosage des alcools supérieurs.....	80
2. Evaluation de coefficients de partage.....	80
2.1. Analyse chromatographique par HS-LP-GC-MS.....	80
2.2. Méthode de variation des volumes de phase (PRV)	82
2.2.1. Préparation des échantillons	82
2.2.2. Calcul des coefficients de partage	82
3. Analyses statistiques	83
PARTIE III – MISE AU POINT D’UNE MÉTHODE ANALYTIQUE.....	86
I. DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION D’UNE MÉTHODE D’ÉVALUATION DE LA COMPOSITION DE L’ESPACE DE TÊTE EN ESTERS.....	87
1. Choix de la colonne analytique.....	87
1.1. Méthodes classiques.....	87
1.2. Utilisation de la « <i>Low-Pressure</i> ».....	88
2. Préparation des échantillons	90
2.1. Importance du volume de l’échantillon.....	91
2.2. Cinétique d’établissement de l’équilibre thermodynamique.....	92
3. Paramètres de prélèvement	94
3.1. Optimisation du volume de prélèvement.....	94
3.2. Optimisation de la vitesse de prélèvement.....	95
4. Conditions d’injection	97
4.1. Optimisation de la vitesse d’injection	97
4.2. Choix du liner	99
4.3. Choix de la pression dans l’injecteur	100
5. Validation de la méthode	101
5.1. Répétabilité.....	101
5.2. Reproductibilité	102
5.3. Linéarité	102

5.3.1.	Linéarité de concentrations.....	102
5.3.2.	Linéarité de prélèvements.....	103
II.	APPLICATION AU CALCUL DES COEFFICIENTS DE PARTAGE D'ESTERS GRÂCE AU « PHASE RATIO VARIATION ».....	105
1.	Dans une solution hydroalcoolique.....	105
2.	Dans du vin rouge désaromatisé.....	107
PARTIE IV – ÉTUDE DE DEUX TYPES D'INTERACTIONS PERCEPTIVES.....		111
I.	DESCRIPTION D'INTERACTIONS PERCEPTIVES EN MILIEU MODÈLE.....	112
1.	Effet de masquage.....	112
2.	Effets de synergie.....	114
2.1.	Les esters hydroxylés exhausteurs de la perception des notes fruitées.....	114
2.2.	Le DMS, contributeur particulier aux notes fruitées typiques des vins rouges..	116
II.	ÉTUDE DE LA VOLATILITÉ D'ESTERS IMPLIQUÉS DANS L'ARÔME FRUITÉ DES VINS ROUGES PAR DÉTERMINATION DE LEURS COEFFICIENTS DE PARTAGE.....	118
1.	Effets de composés impliqués dans des phénomènes de masquage.....	118
2.	Effets de composés à l'origine de synergie.....	120
2.1.	Le DMS.....	120
2.2.	Les esters hydroxylés.....	123
III.	EFFETS SENSORIELS DUS A LA RÉALISATION DE MÉLANGES EN SOLUTION.....	125
1.	Approches discriminatives.....	126
2.	Approches descriptives.....	127
IV.	CONCLUSION.....	130
PARTIE V – LES ALCOOLS SUPÉRIEURS ET L'EXPRESSION AROMATIQUE FRUITÉE.....		133
I.	ÉTUDE DU RÔLE SENSORIEL DES ALCOOLS SUPÉRIEURS.....	134
1.	Effets quantitatifs.....	134
1.1.	Impact des alcools supérieurs sur le caractère fruité.....	134

1.1.1.	Perception des alcools supérieurs seuls ou en mélange.....	134
1.1.2.	Seuils de détection des alcools d'intérêt	136
1.1.3.	Seuils de détection particuliers.....	137
1.2.	Hiérarchisation du comportement des alcools supérieurs au sein du mélange fruité	142
2.	Effets qualitatifs.....	144
2.1.	Etablissement de profils sensoriels en milieu synthétique et complexe.....	144
2.1.1.	Effets de l'ajout des molécules d'intérêts.....	144
2.1.2.	Rôle des alcools supérieurs sur la perception qualitative fruitée	145
2.2.	Modélisation du comportement des alcools supérieurs grâce au modèle de Patte et Laffort.....	148
2.2.1.	Effets des alcools supérieurs d'intérêt.....	149
2.2.2.	Effets des alcools supérieurs en mélange	150
II.	EFFET DU MÉLANGE D'ESTERS ET D'ALCOOLS SUR LA VOLATILITÉ DE LEURS CONSTITUANTS.....	154
1.	En solution modèle.....	154
2.	Dans du vin désaromatisé	156
III.	IMPACT DU MÉLANGE PHYSIQUE DES ESTERS ET DES ALCOOLS SUPÉRIEURS SUR LA PERCEPTION.....	158
1.	Impact quantitatif	158
2.	Impact qualitatif	159
IV.	CONCLUSION	160
PARTIE VI – RÔLES DES COMPOSÉS ISSUS DU BOIS DE CHÊNE SUR L'AROME FRUITÉ DES VINS ROUGES.....		163
I.	ÉTUDE DE L'IMPACT SENSORIEL DE COMPOSÉS ISSUS DU BOIS DE CHÊNE.....	164
1.	Impact quantitatif	164
1.1.	Effets des composés du bois de chêne et impact sur l'expression fruitée	164
1.1.1.	Perception des composés issus du bois de chêne.....	164

1.1.2.	Détermination des seuils de détection des composés d'intérêt.....	166
1.1.3.	Seuils de détection particuliers de la reconstitution fruitée dans différentes reconstitutions aromatiques.....	168
1.2.	Hiérarchisation de l'effet des composés du bois sur la perception du fruité	173
1.2.1.	Rôle des différentes familles chimiques.....	173
1.2.2.	Rôle des composés au sein de chaque famille.....	174
2.	Impact qualitatif.....	179
2.1.	Impact des composés d'intérêt seuls	179
2.2.	Impact des composés conditionnés par la chauffe.....	181
2.2.1.	En solution hydroalcoolique	181
2.2.2.	Dans du vin rouge désaromatisé.....	183
2.2.3.	Dans un vin rouge.....	184
II.	ÉTUDE DE LA VOLATILITÉ D'ESTERS EN PRÉSENCE DE COMPOSÉS ISSUS DU BOIS DE CHÊNE.....	186
1.	Rôle des composés aux comportements particuliers	186
2.	Impact des composés représentant les différentes chauffes sur la libération des esters dans l'espace de tête.....	187
III.	EFFETS PERCEPTIFS DUS A LA RÉALISATION DU MÉLANGE D'ODEURS EN SOLUTION	190
1.	Effets quantitatifs.....	190
2.	Effets qualitatifs.....	191
IV.	CONCLUSION	192
	CONCLUSION GÉNÉRALE	195
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	201
	ANNEXES.....	225

Liste des tableaux

Tableau 1 : Concentrations en esters dans RAF (en µg/L) (Lytra <i>et al.</i> , 2013).....	56
Tableau 2 : Concentrations basses, moyennes et hautes en alcools supérieurs (en mg/L).	56
Tableau 3 : Concentrations en composés issus du bois de chêne pour représenter les différentes chaufes (en µg/L).	57
Tableau 4 : Composition des échantillons d'alcools supérieurs comparés à la RAF lors de tests triangulaires.....	61
Tableau 5 : Composition des échantillons d'alcools supérieurs comparés à la SH lors de tests triangulaires.	61
Tableau 6 : Composition des échantillons d'alcools supérieurs présentés lors des tests d'omission.....	62
Tableau 7 : Composition des échantillons de composés issus du bois de chêne comparés à la RAF lors des tests triangulaires.....	63
Tableau 8 : Composition des échantillons de composés issus du bois de chêne comparés à la SH lors des tests triangulaires.....	64
Tableau 9 : Composition des échantillons présentés pour évaluer l'omission d'une ou plusieurs familles de composés issus du bois de chêne.....	65
Tableau 10 : Composition des échantillons présentés pour évaluer l'omission d'un ou de plusieurs composés de la famille des dérivés du furfural.	66
Tableau 11 : Composition des échantillons présentés pour évaluer l'omission d'un ou de plusieurs composés de la famille des aldéhydes phénols.	67
Tableau 12 : Composition des échantillons présentés pour évaluer l'omission de la <i>cis</i> - ou de la <i>trans</i> -whisky lactone.	68
Tableau 13 : Composition des échantillons présentés pour évaluer l'omission d'un ou de plusieurs composés de la famille des phénols.....	68
Tableau 14 : Echantillons comparés lors des tests triangulaires effectués en verres doubles.	69
Tableau 15 : Echantillons contenant des alcools supérieurs et la RAF comparés lors des tests triangulaires effectués en verres doubles.....	69
Tableau 16 : Echantillons contenant des composés issus de bois de chêne à des teneurs représentatives de différentes chaufes et la RAF comparés lors des tests triangulaires effectués en verres doubles.....	70
Tableau 17 : Composition des échantillons d'alcools supérieurs d'intérêts présentés lors des seuils de détection.....	70
Tableau 18 : Composition des échantillons de composés d'intérêt issus du bois de chêne présentés lors des seuils de détection.....	71

Tableau 19 : Composition des échantillons d'alcools supérieurs présentés lors des seuils de détection particuliers.....	71
Tableau 20 : Composition des échantillons de composés issus du bois de chêne présentés lors des seuils de détection particuliers.....	72
Tableau 21 : Profils sensoriels réalisés en SH.....	74
Tableau 22 : Profils sensoriels réalisés en présence d'alcools supérieurs.	75
Tableau 23 : Profils sensoriels réalisés en présence de composés issus du bois de chêne dans différentes matrices.....	76
Tableau 24 : Profils sensoriels réalisés dans les verres doubles.	78
Tableau 25 : Ions quantitatifs et qualitatifs utilisés pour la résolution d'esters par SHS-LP-GC-MS.....	81
Tableau 26: Paramètres d'évaluation du type de colonne chromatographique sur l'analyse d'esters.	89
Tableau 27: Paramètres utilisés pour l'évaluation de l'impact de la préparation des échantillons sur l'analyse d'esters.....	91
Tableau 28: Paramètres utilisés pour évaluer l'impact des modalités de prélèvement de la phase gazeuse.	94
Tableau 29: Paramètres utilisés pour l'évaluation de la vitesse d'injection pour l'analyse d'esters.	97
Tableau 30: Données de validation de la méthode développée pour l'analyse d'esters dans l'espace de tête.	104
Tableau 31: Coefficients de partage de 9 esters en SH.....	105
Tableau 32: Coefficients de partage de 9 esters éthyliques et acétate dans un vin rouge désaromatisé. ...	108
Tableau 33 : Fractions molaires en DMS ajouté à la RAF.	122
Tableau 34: Effet de la mise en mélange des composantes de la reconstitution aromatique dans une SH sur la perception globale.	126
Tableau 35 : Origines possibles des interactions perceptives sur la perception d'esters.	131
Tableau 36 : Impact olfactif de l'ajout des alcools supérieurs individuellement ou en mélange dans la RAF.	135
Tableau 37 : Impact olfactif de l'ajout individuel des alcools supérieurs au sein de la SH.....	136
Tableau 38 : Exemple de calcul de la probabilité de détection de la RAF en SH additionnée du butan-1-ol (2 mg/L) dans le verre "positif" : valeurs obtenues expérimentalement et estimées selon le modèle de Feller	139
Tableau 39 : Impact olfactif de l'omission de 1 ou plusieurs alcools supérieurs sur la perception de la reconstitution complète.....	143

Tableau 40 : Teneurs en alcools supérieurs retrouvées dans un vin rouge commercial (Vieux Carion, Merlot).....	147
Tableau 41 : Effet de l'addition à la RAF du butan-1-ol, du 3-méthylbutan-1-ol, et du mélange de cinq alcools supérieurs à différentes concentrations sur les notes fruits frais, fruits confiturés, solvant et butyrique en SH ou en VRD.	153
Tableau 42 : Fractions molaires des alcools supérieurs aux différentes teneurs retrouvées dans les vins rouges en présence de la RAF.....	155
Tableau 43 : Effets de la mise en mélange d'alcools supérieurs à différentes teneurs à la RAF en SH au sein des compartiments des verres doubles.	158
Tableau 44 : Origines possibles des interactions perceptives observées en présence d'alcools supérieurs.	161
Tableau 45 : Impact olfactif de l'ajout individuel des composés issus du bois de chêne dans la RAF.....	165
Tableau 46 : Impact olfactif de l'ajout individuel des composés issus du bois de chêne dans la SH.	166
Tableau 47 : Impact olfactif de l'omission d'une ou de plusieurs familles de composés issus du bois de chêne sur la perception de la reconstitution complète en SH.....	174
Tableau 48 : Impact olfactif de l'omission d'un ou plusieurs composés de la famille des dérivés du furfural sur la perception de la reconstitution complète en SH.....	175
Tableau 49 : Impact olfactif de l'omission d'un ou plusieurs composés de la famille des aldéhydes phénols sur la perception de la reconstitution complète en solution hydroalcoolique	177
Tableau 50 : Impact olfactif de l'omission des diastéréoisomères de la whisky lactone sur la perception de la reconstitution complète en SH.....	178
Tableau 51 : Impact olfactif de l'omission d'un ou plusieurs composés de la famille des phénols sur la perception de la reconstitution complète en SH.....	178
Tableau 52 : Fractions molaires des composés issus du bois de chêne aux différentes teneurs représentant une chauffe légère, moyenne et haute en présence de la RAF.....	189
Tableau 53 : Effets de la mise en mélange des composés issus du bois de chêne aux teneurs représentant différentes chauffes à la RAF en SH au sein des compartiments des verres doubles.....	190

Liste des figures

Figure 1 : Equilibre de l'estérification d'un alcool (d'après Fischer and Speier, 1895)	8
Figure 2: Représentation schématique des deux voies de perception.....	18
Figure 3: Structure de l'épithélium olfactif chez les mammifères (Léger, 2013).....	20
Figure 4: Représentation du bulbe olfactif chez les mammifères (adapté de www.leffingwell.com/olfaction.htm).....	21
Figure 5: Représentation schématique des différentes aires impliquées dans le traitement du signal provenant d'une stimulation des récepteurs olfactifs (Sicard <i>et al</i> , 1997).	22
Figure 6: Relation entre l'intensité de la perception et l'intensité du stimulus (MacLeod, 1998; Sauvageot, 1998).....	23
Figure 7: Représentation pour les mélanges binaires homogènes des effets quantitatifs (Lytra, 2012 d'après Thomas-Danguin, 1997). Ψ_γ : intensité du mélange ; ψ_α : intensité du composé A ; ψ_β : intensité du composé B.....	27
Figure 8: Représentation pour les mélanges binaires hétérogènes des effets quantitatifs (Lytra, 2012 d'après Thomas-Danguin, 1997). Ψ_γ : intensité du mélange ; ψ_α : intensité du composé A ; ψ_β : intensité du composé B.....	28
Figure 9: Représentation des combinaisons pouvant être générées lorsqu'un odorant est reconnu par plusieurs récepteurs et lorsqu'un récepteur reconnaît plusieurs molécules (Le Bon <i>et al</i> , 2008).	31
Figure 10: Système fermé de deux phases contenant un composé <i>i</i>	39
Figure 11 : Représentation des verres utilisés pour l'analyse sensorielle. Coupes frontale (A1) et transverse (A2) d'un verre INAO, et coupe frontale (B1) et transverse (B2) du verre à double compartiment développé.....	59
Figure 12 : Représentation graphique introduite par Patte et Laffort [$\sigma = f(\tau)$] et reflétant les différents niveaux d'interactions tels que définis par Frijters en 1987 pour les mélange binaires.....	79
Figure 13 : Représentation graphique de l'inverse des aires de pic du 3-méthylebutanoate d'éthyle à 50 $\mu\text{g/L}$ (3MeC4C2) en fonction des différents ratios de phases en SH. Le coefficient de partage est représenté par $k_{g/m}$ obtenu grâce aux valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente.....	83
Figure 14: Effet de l'utilisation d'une colonne micro-bore et d'une colonne méga-bore (<i>low-pressure</i>) sur les aires de pics chromatographiques d'esters.....	90
Figure 15: Evolution de l'aire de pic chromatographique du propanoate d'éthyle en fonction du volume de phase liquide.....	92
Figure 16: Variation de l'aire de pic chromatographique du propanoate d'éthyle entre l'introduction de la matrice dans le vial et 48h dans l'eau et dans une SH à 20°C.	93

Figure 17: Evolution de l'aire de pic chromatographique en fonction du volume d'échantillon injecté.	95
Figure 18: Influence de la vitesse de prélèvement sur l'aire de pic chromatographique du propanoate d'éthyle.	96
Figure 19: Impact de la vitesse d'injection sur l'aire de pic chromatographique.	98
Figure 20: Impact du diamètre interne du liner sur l'aire de pic chromatographique d'esters.	99
Figure 21: Effet de la pression dans l'injecteur sur l'aire de pic chromatographique de différents esters.	101
Figure 22: Corrélation de Spearman entre le coefficient de partage des esters et (a) le LogP et (b) le nombre de carbone, ainsi qu'entre (c) le nombre de carbone et le LogP.	107
Figure 23: Effet de la matrice sur le coefficient de partage d'esters éthyliques et d'acétates.	108
Figure 24: Effet de l'addition de l'acétoïne, diacétyl, acide acétique et γ -butyrolactone sur la perception de plusieurs notes aromatiques de la RAF en SH.	113
Figure 25: Effets de l'addition de la RA2 sur l'odeur de la RAF. Représentation graphique introduite par Patte et Laffort (1979).	114
Figure 26: Effet de l'omission du (a) 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle et du (b) 3-hydroxybutanoate d'éthyle sur la perception de la RAF.	115
Figure 27: Impact sensoriel de l'ajout de différentes concentrations en DMS en SH sur la perception de l'expression aromatique fruitée issue de la RAF.	116
Figure 28: Effets de l'ajout d'acétoïne, de diacétyl, de γ -butyrolactone et d'acide acétique à la RAF sur le coefficient de partage de 9 de ses esters en SH.	119
Figure 29: Impact de concentrations croissantes en DMS sur le coefficient de partage d'esters constituant la RAF en SH.	121
Figure 30 : Impact de l'ajout d'esters sur le coefficient de partage du DMS à des concentrations croissantes en SH.	122
Figure 31: Effet de l'omission au sein de la RAF du (a) 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle ou du (b) 3-hydroxybutanoate d'éthyle sur le coefficient de partage de 9 esters en SH.	123
Figure 32 : Modalités comparées en utilisant des verres doubles.	125
Figure 33: Effet de la mise en mélange des composantes du DMS à (a) 50 $\mu\text{g/L}$ ou à (b) 70 $\mu\text{g/L}$ et de la RAF sur la perception qualitative du fruité en SH.	128
Figure 34 : Effet de la mise en mélange du 2-hydro-4-méthylpentanoate d'éthyle dans la RA4 sur la perception qualitative du fruité en SH.	129
Figure 35 : Probabilité de détection du (a) 3-méthylbutan-1-ol et du (b) butan-1-ol en SH et dans la RAF.	137

Figure 36 : Effet de l'addition du (a) 3-méthylbutan-1-ol et du (b) butan-1-ol sur la probabilité de détection de la RAF.	138
Figure 37 : Probabilités de détection la RAF déterminées expérimentalement et calculées selon le modèle de Feller.....	140
Figure 38 : Effet de l'addition des 5 alcools supérieurs aux concentrations (a) basses, (b) moyennes et (c) hautes sur la probabilité de détection de la RAF dans la SH.	141
Figure 39 : Effet de l'ajout de (a) butan-1-ol et (b) 3-méthylbutan-1-ol sur la perception de la RAF dans la SH.....	145
Figure 40 : Effet de l'ajout des 5 alcools supérieurs à différentes teneurs sur la perception de la RAF dans la SH.....	146
Figure 41 : Effet de l'ajout des 5 alcools supérieurs à différentes teneurs sur la perception de la RAF en vin rouge désaromatisé.	147
Figure 42 : Effet de l'ajout des 5 alcools supérieurs à différentes teneurs sur la perception d'un vin rouge commercial.	148
Figure 43 : Effet de l'addition de (a) butan-1-ol ou de (b) 3-méthylbutan-1-ol sur l'odeur de la RAF dans la SH. Représentation graphique [$\sigma = f(\tau)$] introduite par Patte et Laffort (1979).	149
Figure 44 : Effet de l'addition de 5 alcools supérieurs à des concentrations (a) basses, (b) moyennes et (c) hautes sur l'odeur de la RAF dans la SH. Représentation graphique [$\sigma = f(\tau)$] introduite par Patte et Laffort (1979).	151
Figure 45 : Effet de l'addition de 5 alcools supérieurs à des concentrations (a) basses, (b) moyennes et (c) hautes sur l'odeur de la RAF en vin rouge désaromatisé. Représentation graphique [$\sigma = f(\tau)$] introduite par Patte et Laffort (1979).	152
Figure 46 : Evolution du coefficient de partage de certains esters lors de leur mélange avec des alcools supérieurs en SH.	154
Figure 47 : Evolution du coefficient de partage de certains esters et acétates composant la RAF seuls et en présence de différentes teneurs d'alcools supérieurs en vin rouge désaromatisé.	156
Figure 48 : Effet de la mise en solution des alcools supérieurs aux concentrations (a) basses et (b) moyennes avec la RAF sur la perception qualitative du fruité en SH.....	159
Figure 49 : Probabilité de détection de la (a) vanilline, (b) l'eugénol, (c) le 2-furanéméthanthiol et (d) la <i>cis</i> -whisky lactone en SH.	167
Figure 50 : Effet de l'addition du (a) 2-furanéméthanthiol, de la (b) coniféraldéhyde, de la (c) vanilline, de (d) l'eugénol et de la (e) <i>cis</i> -whisky lactone sur la probabilité de détection de la RAF.....	169
Figure 51 : Effet de l'addition des (a) dérivés du furfural, des (b) lactones, des (c) aldéhydes phénols et des (d) phénols sur la probabilité de détection de la RAF.....	171

Figure 52 : Effet de l'addition des composés issus du bois de chêne aux teneurs représentant (a) une chauffe faible, (b) une chauffe moyenne et (c) une chauffe forte sur la probabilité de détection de la RAF.	172
Figure 53 : Impact de l'addition de (a) l'eugénol, (b) la vanilline, (c) la coniféraldéhyde, (d) le 2-furanéméthanthiol et (e) la <i>cis</i> -whisky lactone sur la perception qualitative de la RAF.....	181
Figure 54 : Effet de l'ajout des composés issus du bois de chêne à différentes teneurs sur la perception qualitative de la RAF en SH.....	183
Figure 55 : Effet de l'ajout des composés issus du bois de chêne à différentes teneurs sur la perception qualitative de la RAF dans du vin rouge désaromatisé.	184
Figure 56 : Effet de l'ajout des composés issus du bois de chêne à différentes teneurs sur la perception d'un vin rouge.....	185
Figure 57 : Effets de l'ajout de coniféraldéhyde sur les coefficients de partage d'esters.....	186
Figure 58 : Effets de l'ajout des composés issus du bois de chêne à des teneurs représentant une chauffe légère, moyenne, et haute sur les coefficients de partage d'esters.....	188
Figure 59 : Effet de la mise en solution de la RAF et des reconstitutions représentant les chauffes (a) légère et (b) haute sur la perception olfactive en SH.	191

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les caractéristiques sensorielles d'un vin, selon qu'elles contribuent directement à un prix de vente appréciable ou bien qu'elles provoquent une demande soutenue du produit, sont un des éléments clés de la valeur que celui-ci peut générer. Parmi celles-ci, une expression aromatique fruitée nette et facilement reconnaissable est généralement recherchée par les consommateurs, tant de vins blancs que de vins rouges.

Historiquement les composés responsables des arômes spécifiques des vins rouges ont été bien moins étudiés que ceux des vins blancs. A titre d'exemple, il y a moins de quinze ans, l'existence même d'une expression aromatique propre aux vins rouges, bien distincte de celle des vins blancs, était encore sujette à controverse (Piombino, 2003), et la réalité de l'expression variétale fruitée issue des raisins noirs du bordelais n'a été établie qu'il y a une dizaine d'années (Pineau, 2007).

Aujourd'hui encore, d'une manière générale, les composés responsables des arômes spécifiques des vins rouges sont probablement moins bien connus que ceux des vins blancs.

Les démarches initiées sur des vins blancs issus de cépages aromatiques comme le Muscat, le Gewürztraminer ou encore le Sauvignon, et visant à caractériser des composés d'origine variétale qualifiés de « clés » de leur arôme (à savoir présentant des notes olfactives retrouvées dans l'arôme de ces vins et se présentant à des teneurs nettement supérieures à leurs seuils de détection) ont connu un véritable succès avec la mise en évidence, par exemple, du rôle de terpénols ou de thiols volatils (Marais, 2017; Razungles *et al.*, 1993; Tominaga *et al.*, 1996). Celles mises en œuvre de manière analogue sur les vins rouges sont restées bien plus vaines. Bien que quelques composés possédant un intérêt potentiel, comme la 3-isobutyl-2-méthoxypyrazine dans les vins de Cabernet Sauvignon (Roujou de Boubée *et al.*, 2000), le Furanéol® dans ceux de Merlot (Kotseridis and Baumes, 2000), le 3-sulfanylhéxanol (Bouchilloux *et al.*, 1998) et des dérivés norisoprénoidiques à 13 atomes de carbone comme la β -ionone ou la β -damascénone (Kotseridis, 1999; Kotseridis *et al.*, 1999) aient été mis en avant, ces études n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence de molécules aromatiques « clés » à l'origine de cette typicité fruitée.

D'autres approches développées pour avancer dans la compréhension de l'expression aromatique fruitée des vins rouges ont, elles, eu bien plus de succès. Les travaux amorcés, puis dirigés par Barbe (Barbe, 2013) ont ouvert un nouveau champ d'étude, démontrant le rôle particulier d'interactions perceptives impliquant des composés à des teneurs bien inférieures à

leurs seuils de détection. Ainsi, le rôle des esters dans la perception de l'expression fruitée des vins rouges a été le sujet de nombreuses études, qui ont démontré qu'au moins une composante de cet arôme était le reflet d'interactions perceptives au sein de cette famille de composés, même présents à des concentrations très inférieures à leurs seuils de détection, et diverses autres molécules aromatiques (Cameleyre *et al.*, 2017; Lytra, 2012; Lytra *et al.*, 2012a, 2013, 2015, 2017; Pineau, 2007; Pineau *et al.*, 2009, 2010). Ainsi, de nombreux exemples d'effets exhausteurs entre molécules aromatiques possédant des notes fruitées ont été étudiés, montrant que l'addition de certains esters pouvait augmenter la perception d'arômes fruités, et ce grâce à des effets synergiques (Cameleyre *et al.*, 2017; Lytra *et al.*, 2013, 2014a, 2015). Des effets de suppression et de masquage entre molécules aromatiques peuvent également exister (Atanasova *et al.*, 2004; Campo *et al.*, 2005; Lytra *et al.*, 2012b).

L'ensemble des travaux concernant les interactions perceptives réalisés jusqu'alors se sont avérés, pour la plupart, purement descriptifs, s'attachant, grâce à l'analyse sensorielle, à montrer des changements de perception de l'arôme fruité, sans pour autant décrire les mécanismes potentiellement mis en jeu. Des études récentes ont cependant montré que des interactions au niveau des récepteurs olfactifs peuvent expliquer certains effets perceptifs (Chaput *et al.*, 2012). De nombreux travaux ont également montré le rôle de la matrice non-volatile dans des phénomènes de rétention de molécules volatiles (Sáenz-Navajas *et al.*, 2010, 2012; Villamor and Ross, 2013).

Ces récents exemples illustrent deux des quatre niveaux d'interactions perceptives telles que décrites par Berglund *et al.* (1976) puis Keast *et al.* (2004). Pour être perçue, une molécule volatile doit être d'abord libérée de sa matrice, puis atteindre l'épithélium olfactif pour être ensuite analysée et traitée au niveau du système nerveux. Dans ce cadre, les 4 niveaux d'interactions peuvent relever des réactions chimiques ou physico-chimiques (interactions pré-sensorielles) ou bien au contraire des interactions au niveau du système nerveux périphérique, neurophysiologique ou central (interactions sensorielles).

Afin d'apporter des éléments dans la compréhension des phénomènes perceptifs observés, relevant d'interactions perceptives remarquables, nous nous proposons dans le cadre de ce travail de thèse de, tout d'abord, évaluer les conséquences physico-chimiques du mélange entre plusieurs composés aromatiques. Dans ce but, un outil analytique novateur permettant de déterminer simultanément les coefficients de partage de divers composés, et ainsi d'évaluer les phénomènes ayant lieu dans l'espace de tête, sera développé.

Dans un second temps, des interactions perceptives les plus remarquables mises en évidence lors de précédents travaux seront abordées à la lumière de la nouvelle approche à notre disposition. Nous rechercherons ainsi si des modifications d'ordre physico-chimiques, en particulier concernant leur volatilité, peuvent être observées lorsque des molécules volatiles sont mises en mélange au sein d'une même matrice.

Une autre approche sera également utilisée, en ayant recours à l'utilisation d'un verre de dégustation segmenté en deux parties distinctes, permettant de placer dans chacun des compartiments une des composantes du mélange d'odeurs, et ainsi d'apprécier olfactivement une odeur globale qui n'est pas impactée par les interactions ayant lieu en solution entre ses composantes.

Enfin, d'autres interactions perceptives seront recherchées, notamment entre des composés fruités et non-fruités qui ne sont pas les plus fréquemment décrites dans la bibliographie. Ainsi, l'impact sensoriel sur l'arôme fruité des vins rouges de 5 alcools supérieurs, d'une part, et de composés volatils issus du bois de chêne, d'autre part, sera étudié, grâce à la réalisation de nombreuses reconstitutions aromatiques. Les modifications sensorielles observées seront plus particulièrement abordées en ayant recours aux deux approches précédemment décrites afin d'entrevoir la possible origine de ces interactions perceptives.

PARTIE I – CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES VINS ROUGES : TYPICITÉ OLFACTIVE ET EXPRESSION AROMATIQUE FRUITÉE

1. Spécificité et typicité de l'arôme fruité des vins rouges

Les produits alimentaires possèdent chacun des caractéristiques sensorielles propres, et une spécificité de ceux-ci est en général revendiquée du fait de l'utilisation de produits particuliers pour leur élaboration, grâce à des techniques propres, souvent ancestrales, et d'une production limitée à un territoire géographique précis. Cependant, au sein de cet espace sensoriel spécifique, une variabilité subsiste, notamment du fait de l'hétérogénéité de la matière première, mais également des variations dues au savoir-faire de chaque producteur (Ballester, 2004; Le Fur *et al.*, 2005).

Ainsi, le concept de typicité repose à la fois sur des propriétés d'appartenance et de distinction, et serait également le reflet d'une construction sociale, avec l'existence d'un consensus au sein d'un groupe de référence (Casabianca *et al.*, 2005). La perception olfactive ou gustative d'un produit, aussi bien que son origine, vont donc participer à cette notion de typicité. La démonstration de l'existence de cet espace sensoriel propre à un produit aura des conséquences importantes, et accrédi­tera l'appartenance d'un produit à un groupe distinct (Ballester *et al.*, 2005).

Des études précédentes ont montré l'existence d'une typicité et d'une spécificité liées à certains cépages, notamment pour le Chardonnay, le Sciacarello, ou de vins issus de *Vitis rotundifolia* ou *Vitis labruscana* (Ballester *et al.*, 2008; Canelon *et al.*, 2004). Des travaux plus récents ont également mis en avant l'existence d'une typicité dans l'expression aromatique de grands vins de garde possédant un bouquet de vieillissement (Picard *et al.*, 2015a).

Cependant, de nombreux débats ont eu lieu quant au fait qu'il existait une expression aromatique spécifique aux vins rouges notamment du fait de l'influence créée par la visibilité de leur couleur (Ballester *et al.*, 2009; Piombino *et al.*, 2004; Stillman, 1993).

En 2007, et même si plus de 1000 composés ont été identifiés dans les vins, Pineau a pu montrer l'existence d'un arôme fruité spécifique aux vins rouges de Bordeaux, avec une typicité olfactive marquée par des notes de « fruits noirs » et de « fruits confiturés » (Pineau, 2007). Un travail a également été mené en s'affranchissant de la connaissance du type de vin par le dégustateur en plaçant des vins blancs, rosés et rouges dans des verres noirs (Ballester *et al.*, 2009). Après avoir effectué une tâche de similarité et généré du vocabulaire pour chacun des groupes créés, il est apparu une segmentation claire entre les vins blancs et les vins rouges. Pour les premiers, les descripteurs générés correspon­daient à des notes d'oranges, tandis qu'il été attribué aux vins

rouges des notes de fruits noirs, confirmant les résultats obtenus par Pineau en 2007 (Pineau, 2007).

2. Composés volatils pouvant intervenir dans l'expression aromatique fruitée des vins rouges

2.1. Les esters éthyliques et acétates

Les esters résultent de la réaction entre une fonction alcool et une fonction acide, avec élimination d'une molécule d'eau (**Figure 1**). Cette réaction reste réversible, l'ester produit pouvant être hydrolysé afin de former de nouveau de l'alcool et de l'acide.

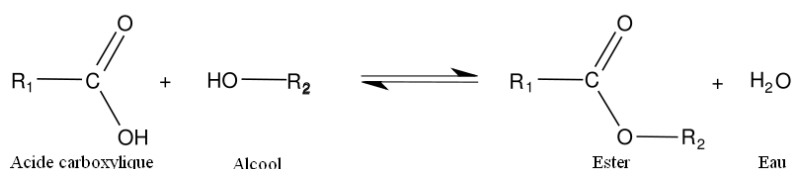


Figure 1 : Equilibre de l'estérification d'un alcool (d'après Fischer and Speier, 1895)

Dans les vins, les esters peuvent avoir deux origines. Ils peuvent ainsi être issus des processus fermentaires, via des estérifications de nature enzymatique, ou bien être synthétisés lors de la conservation des vins grâce à des estérifications chimiques, qui vont profondément modifier les teneurs en esters, cette phase étant aussi l'occasion d'observer des hydrolyses chimiques (Díaz-Maroto *et al.*, 2005; Gracia-Moreno *et al.*, 2015; Lytra *et al.*, 2017; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006a).

Les esters constituent une famille de composés connus depuis longtemps dans les vins. Leur rôle sensoriel à l'issue de l'élevage a été considéré comme d'une importance toute relative jusqu'à il y a une dizaine d'années (Lytra, 2012; Pineau, 2007). Depuis cette époque, bons nombres de travaux ont souligné l'impact particulier à des teneurs nettement inférieures à leurs seuils de détection de certains d'entre eux (principalement substitués et de faible poids moléculaire) sur l'arôme fruité, via ce qu'il est aujourd'hui commun de nommer des interactions perceptives particulières, notamment via des phénomènes de synergie.

2.1.1. Les esters éthyliques d'acides gras

Les esters éthyliques d'acides gras correspondent essentiellement aux esters éthyliques des acides butanoïque, hexanoïque, octanoïque, décanoïque et, dans une moindre mesure, de l'acide dodécanoïque. Ils sont produits par la levure via la voie d'Erhrlich, puis hydrolysés durant le vieillissement en bouteille (Lytra *et al.*, 2017; Ramey and Ough, 1980; Sumby *et al.*, 2010). Individuellement, ces esters ont des odeurs fruitées, qui, lorsque leur nombre de carbone augmente, se rapprochent d'odeurs savonneuses, avec des seuils de détection de l'ordre de la dizaine et la centaine de µg/L (Lytra, 2012). De nombreux auteurs ont montré par le passé le rôle exhausteur de certaines molécules issues de cette famille chimique sur l'arôme fruité, via des interactions perceptives. Ainsi, le butanoate, l'hexanoate et l'octanoate d'éthyle vont contribuer aux notes de « fruits rouges » et de « fruits frais », tandis que le propanoate d'éthyle va lui jouer un rôle dans la perception des notes de « fruits noirs » et « fruits confiturés » (Lytra *et al.*, 2013; Pineau *et al.*, 2009).

2.1.2. Les acétates d'alcools supérieurs

Les acétates d'alcools supérieurs sont issus de l'estérification de l'acide acétique par des alcools supérieurs. Sont essentiellement présents l'acétate de propyle, de l'acétate de 2-méthylpropyle, de l'acétate de butyle, de l'acétate de 3-méthylbutyle et de l'acétate de 2-méthylbutyle, de l'acétate d'hexyle, de l'acétate d'octyle et de l'acétate du 2-phényléthyle. Ils sont produits en grande partie lors de la fermentation alcoolique, puis sont hydrolysés au cours du vieillissement. Ces esters possèdent des odeurs intenses et lourdes de type solvant, banane, ou bonbon anglais. S'ils sont présents en grandes quantités, ils peuvent masquer l'arôme variétal des vins (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006a). Parmi ces esters de l'acide acétique, l'acétate de 2-méthylbutyle, et plus particulièrement son énantiomère *S*, joue un rôle remarquable d'exhausteur de l'arôme fruité (Cameleyre *et al.*, 2017). Contrairement à la plupart des acétates d'alcools supérieurs produits lors de la fermentation alcoolique, cet acétate substitué voit ses teneurs augmenter lors de l'élevage puis au début du vieillissement, son odeur évoquant la banane. Il se trouve dans les vins à des concentrations moyennes de 72 µg/L alors que son seuil de détection est de l'ordre de 1100 µg/L. Malgré cela, il contribue à la perception des notes de « fruits noirs », « fruits frais » et « fruits confiturés ».

2.1.3. *Les esters éthyliques d'acides substitués*

De nombreux travaux ont par le passé montré le rôle important des esters éthyliques provenant d'acides à chaînes courtes et substituées dans l'expression de l'arôme fruité des vins rouges (Guth, 1997; Lytra *et al.*, 2012a, 2013, 2014a, 2015; Pineau *et al.*, 2009; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982). Ces esters sont produits lors de la fermentation alcoolique et voient leurs teneurs augmenter au cours de l'élevage ainsi que du début du vieillissement en bouteille, au contraire des autres esters éthyliques d'acides gras linéaires. Ceci suggère que ces composés sont produits d'une part lors de la fermentation alcoolique et, d'autre part, par estérification chimique à partir d'acides substitués, eux-mêmes produits lors de la fermentation alcoolique (Díaz-Maroto *et al.*, 2005; Lytra *et al.*, 2017). Le rôle de ces esters est d'autant plus important que leur présence va moduler, tant au niveau de sa complexité que de son intensité, l'expression aromatique fruitée des vins rouges, via des interactions perceptives (Lytra *et al.*, 2012a, 2013, 2014a, 2015; Pineau *et al.*, 2009).

a. *Les esters éthyliques d'acides gras à chaîne carbonée courte et substituée*

Les esters éthyliques d'acides à chaînes carbonées courtes et ramifiées sont principalement représentés par le 2-méthylbutanoate d'éthyle, ainsi que le 3-méthylbutanoate d'éthyle. Ils possèdent, lorsqu'ils sont pris séparément, des odeurs de fraise et de kiwi, avec des nuances de solvant et de fromage. La contribution globale d'esters éthyliques, présents à des teneurs inférieures à leurs seuils de détection est bien connue (Pineau *et al.*, 2009). Le rôle contributeur aux notes de « fruits noirs » des vins rouges du 2-méthylpropanoate d'éthyle et du 2-méthylbutanoate a ainsi été montré. Le 2-méthylbutanoate d'éthyle joue un rôle remarquable d'exhausteur de l'arôme fruité (Lytra *et al.*, 2014a). Seul l'énantiomère *S*, rappelant l'odeur de pomme verte (Granny Smith) et de fraise, est quasi exclusivement retrouvé dans les vins rouges, et ce à des concentrations moyennes de 50 µg/L. Son comportement est d'autant plus intéressant qu'il voit ses teneurs augmenter au cours du vieillissement.

b. *Les esters éthyliques d'acides hydroxycarboxyliques*

De nombreux esters éthyliques hydroxylés sont retrouvés dans les vins : le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 4-hydroxybutanoate d'éthyle, le 2-hydroxyhexanoate d'éthyle, le 4-oxopentanoate d'éthyle (lévulinate d'éthyle), le 6-hydroxyhexanoate d'éthyle. Au vu de leurs concentrations dans les vins, ils n'entraînent pas de modification directe de l'arôme fruité des vins rouges (Lytra, 2012; Pineau, 2007). Le 3-hydroxybutanoate d'éthyle est présent dans les vins sous deux

formes énantiomériques, (rapport S/R 85/15) et à des concentrations totales moyennes d'environ 450 (\pm 150) $\mu\text{g/L}$ (Lytra *et al.*, 2015). Les teneurs de la forme *R* augmentent durant le vieillissement, tandis qu'aucune variation n'est observée pour la forme *S*. Ce composé n'engendre pas de modification, via un impact direct, de l'arôme fruité des vins rouges mais contribue, via des interactions perceptives toutes particulières, à l'expression des notes de « fruits rouges » et de « fruits frais » des vins (Lytra *et al.*, 2015).

c. Les esters éthyliques d'acides hydroxycarboxyliques à chaîne carbonée substituée

Le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle est connu pour conférer aux vins des notes de « mûre » (Falcao *et al.*, 2012). Si ses teneurs sont généralement plus élevées dans les vins rouges que dans les vins blancs, ces derniers vont eux contenir uniquement sa forme énantiomérique *S*, alors que les vins rouges vont présenter les deux énantiomères avec des rapports variant au cours du vieillissement (Lytra *et al.*, 2012a). En effet, les plus grandes concentrations de l'énantiomère *S* sont retrouvées dans les vins les plus anciens. Le ratio moyen retrouvé dans les vins rouges de *R/S*-2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle est de 95/5 (m / m). Le seuil de détection de la forme *R* en solution hydroalcoolique est de 126 $\mu\text{g/L}$, soit plus du double que celui de l'énantiomère *S*, qui est lui évalué à 55 $\mu\text{g/L}$. Ceci confirme que les seuils sont dépendants de la stéréochimie de l'odorant. Le seuil de détection du mélange *R/S* (95/5, m/m) est estimé à 51 $\mu\text{g/L}$, montrant que ce composé n'a pas d'impact direct sur la perception de l'arôme fruité. Les deux formes énantiomériques du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle possèdent des nuances rappelant la mûre. Leur présence va entraîner une diminution du seuil de détection d'un pool fruité constitué de 13 esters éthyliques et acétates, suggérant un effet exhausteur de ce composé sur perception de l'arôme fruité (Lytra *et al.*, 2012a). De plus, ce composé contribue positivement dans les vins rouges à la perception des notes de « fruits noirs » et de « fruits frais ».

Le 2-hydroxy-3-méthylbutanoate d'éthyle, lui aussi présent dans les vins rouges, va voir ses teneurs augmenter pendant le vieillissement (Gammacurta, 2014). A la fin de la fermentation malolactique, on le retrouve uniquement sous la forme de l'énantiomère *R*, alors qu'au cours du vieillissement, l'énantiomère *S* va voir ses concentrations augmenter, avec un maximum retrouvé dans les vins les plus anciens (Lytra *et al.*, 2017).

L'ensemble de ces données mettent en évidence l'importance sensorielle des esters, et particulièrement celle des esters substitués présentant plusieurs énantiomères, dans l'expression aromatique fruitée des vins rouges. Ces teneurs vont varier du fait de l'activité des levures du vieillissement, mais également grâce aux bactéries lactiques. La fermentation malolactique peut donc elle aussi moduler les teneurs en esters, via des phénomènes d'hydrolyse (Davis *et al.*, 1985; Dittrich and Großmann, 2005; de Revel *et al.*, 1999). Une implication importante de ces molécules dans la composition moléculaire du bouquet fruité du vin au cours du vieillissement peut donc avoir lieu via des interactions perceptives avec d'autres composés, entraînant notamment une complexification et une intensification de l'expression aromatique fruitée (Cameleyre *et al.*, 2017; Falcao *et al.*, 2012; Lytra *et al.*, 2014a).

2.2. Les norisoprénoïdes

La β -damascénone est sans nul doute le norisoprénoïde à 13 atomes de carbone du vin à avoir fait l'objet du plus grand nombre de travaux. Cette molécule, qui doit son nom au fait d'avoir été découverte dans les années 70 dans de l'huile de rose bulgare, a été identifiée pour la première fois dans les raisins et les vins en 1974 (Demole *et al.*, 1970 ; Schrieier *et al.*, 1974). Elle possède des notes « florales », « fruitées » et « épicées », mais également rappelant le « miel », la « pomme », voir la « pomme cuite » (Kotseridis, 1999; Pineau *et al.*, 2007; Sefton *et al.*, 1989, 2011). On peut retrouver de nombreuses études sur son seuil de détection dans diverses matrices. Dans l'eau, son seuil de détection varie de 2 à 9 ng/L (Bayonove *et al.*, 1998; Kotseridis *et al.*, 1999), tandis qu'en solution hydroalcoolique son seuil a été déterminé à environ 50 ng/L (Kotseridis *et al.*, 1999; Lopez *et al.*, 2002; López *et al.*, 2003). Enfin, dans le vin, une grande disparité dans les seuils de détection peut être observée, avec des seuils allant de 4 à 7 μ g/L (Kotseridis and Baumes, 2000; Kotseridis *et al.*, 1999; Pineau *et al.*, 2007; Sabon *et al.*, 2002). Des études ont montré le rôle de ce composé sur la perception aromatique fruitée, pour laquelle il engendrerait des effets de synergie, notamment en présence d'esters (Escudero *et al.*, 2007; Pineau *et al.*, 2007). Des effets de synergie avec le cinnamate d'éthyle, et ce lorsque la β -damascénone est ajoutée à 50 ng/L, ont aussi été mis en évidence, ces concentrations étant largement inférieures à son seuil de détection (Pineau *et al.*, 2007).

D'autres norisoprénoïdes ont largement été étudiés dans la bibliographie, comme l' α - et la β -ionone. Si la première possède des notes « florales », « épicée » ou de « violette », la seconde est-elle décrite comme ayant des notes « boisées », de « fruits secs » ou de « framboises » (Kotseridis

et al., 1998). Tout comme la β -damascénone, leurs seuils de détections sont bas, et fortement dépendants de la matrice dans laquelle ils ont été réalisés (400 ng/L pour l' α -ionone, et 90 ng/L pour la β -ionone) (Buttery *et al.*, 1987; Kotseridis *et al.*, 1999). Certains auteurs ont souligné le rôle de la β -ionone dans l'expression fruitée, son ajout à des teneurs inférieures à son seuil de détection entraînant une augmentation de l'arôme fruité, via des interactions perceptives (Escudero *et al.*, 2007).

2.3. Les terpènes et les terpénols

Les cépages rouges ne sont pas caractérisés par des teneurs élevées en terpénols, même si on peut les retrouver à des concentrations faibles, avec par exemple le linalol, le citronellol, ou encore le nérol (Canuti *et al.*, 2009). Dans le cas du Cabernet Sauvignon, des études ont également montré le rôle important du 1,8- et du 1,4-cinéole, tous deux dérivant de la baie de raisin (Antalick *et al.*, 2015; Poitou *et al.*, 2017). Une étude récente a également mis en évidence le rôle de la rotundone dans les notes « poivrées » de vins issus du cépage Syrah (Wood *et al.*, 2008).

Dans les vins rouges, les terpènes présents le sont en général à des teneurs inférieures à leurs seuils de détection. Cependant, le 1,4-cinéole et le 1,8-cinéole semblent être des marqueurs permettant de différencier deux Cabernet Sauvignon de régions différentes (Antalick *et al.*, 2015). Certains auteurs ont également montré un effet du 1,8-cinéole sur la perception des notes « menthées », via notamment des effets d'additivité avec la 3-isobutyl-2-méthoxy-pyrazine (IBMP) dans des vins de Cabernet Sauvignon (Poitou *et al.*, 2017). Un autre composé, la pipéritone, a été récemment retrouvée dans les vins rouges (Picard *et al.*, 2016a; Pons *et al.*, 2016). En effet, son ajout à des concentrations croissantes est corrélé avec une augmentation de la perception des notes « menthées » dans les vins (Picard *et al.*, 2016a). Il a également été montré que ce composé était relié à l'origine géographique des vins de la région bordelaise, mais également au cépage utilisé pour les assemblages, et notamment au Cabernet Sauvignon (Picard *et al.*, 2016b). A notre connaissance, son impact sur les notes fruitées n'a pas été étudié.

2.4. Les lactones

Les lactones sont des composés ayant pour origine les acides gras et présents dans les aliments, dont le vin. Les γ - et δ -lactones, toutes deux, dérivent des 4- ou 5-hydroxy acides carboxyliques (Schwab *et al.*, 2006). Certains auteurs ont montré que ces molécules pouvaient contribuer

ensemble à l'expression globale des vins, et ce via des effets synergiques (Cooke *et al.*, 2009), mais également que les teneurs en γ -nonalactone des vieux vins rouges pouvaient être corrélées avec les notes de « pruneau » (Pons *et al.*, 2008). Des travaux plus récents ont également montré le rôle de cette molécule dans l'expression des notes « fruits cuits » des vins rouges, et notamment de vins issus de raisins sur-muris (Allamy, 2015).

Des lactones dérivant du menthofurane, appelées penta-menthane lactones, ont également récemment été mises en évidence ainsi que leur précurseur dans les vins rouges où elles peuvent jouer un rôle dans la perception des notes « fraîches » et « mentholées » de ces vins (Picard *et al.*, 2016b).

D'autres lactones peuvent également être libérées du bois de chêne. Elles sont principalement représentées par les diastéréoisomères *cis* et *trans* de la β -méthyl- γ -octalactone, plus communément appelée whisky lactone, et plus particulièrement par l'énantiomère (4S ; 5S) de la *cis*- et l'énantiomère (4S ; 5R) de la *trans*-whisky lactone (Brown *et al.*, 2006). Ces molécules sont responsables des odeurs de « noix de coco » retrouvées dans les vins lorsque ceux-ci ont été au contact du bois de chêne. Il a été notifié par certains auteurs dans le passé que la *cis*-whisky lactone possède un seuil de détection largement inférieur à celui de la *trans*-whisky lactone, suggérant que la *cis*-whisky lactone aurait un plus grand impact sur les notes de « noix de coco » (Abbott *et al.*, 1995; Brown *et al.*, 2006). Certains travaux ont également évalué en solution simple et en mélange binaire l'impact du mélange racémique de la whisky lactone (*cis/trans*) sur des molécules fruitées, et ont montré un effet de masquage de la whisky lactone sur la perception de l'acétate d'isoamyle (Atanasova *et al.*, 2004; Chaput *et al.*, 2012).

2.5. Les composés soufrés

Les composés d'arômes contenant des groupements sulfures sont retrouvés dans les vins à des teneurs basses, mais peuvent impacter l'expression aromatique du fait de leurs seuils de détection bas, et confèrent généralement un côté négatif aux vins (Vermeulen *et al.*, 2006). On peut ainsi retrouver cinq catégories de composés en fonction de leurs structures chimiques : les sulfures, les polysulfures, les hétérocycles, les thioesters et les thiols. Beaucoup d'entre eux sont associés à des odeurs « d'œuf pourri », d'odeurs de « soufre », « d'ail » ou « d'oignon » (Mestres *et al.*, 2000; Vermeulen *et al.*, 2006), tandis que d'autres vont eux participer positivement à l'expression aromatique, avec des odeurs de « fraise » ou de « fruit de la passion » (Tominaga *et al.*, 1996, 1998). Dans un vin rouge jeune, des auteurs ont récemment montré le rôle du

méthanethiol et sulfure d'hydrogène dans la diminution de la perception des notes fruitées (Franco-Luesma *et al.*, 2016).

Le sulfure de diméthyle, aussi appelé DMS, est présent dans de nombreuses matrices alimentaires. Des concentrations faibles, généralement inférieures à son seuil de détection, sont retrouvées à la fin de la fermentation alcoolique, et ses teneurs peuvent augmenter au cours du vieillissement en bouteille (Anocibar Beloqui *et al.*, 1996; Picard *et al.*, 2015b; Segurel *et al.*, 2004). De nombreux auteurs ont suggéré le rôle de ce composé dans l'expression aromatique des vins, où, suivant la matrice dans laquelle il est ajouté, il peut conférer des notes de « cassis » et « framboise » (Anocibar Beloqui *et al.*, 1996; Segurel *et al.*, 2004), des notes « d'olives vertes » (Escudero *et al.*, 2007) ou encore de « truffe » ou de « foin » (Anocibar Beloqui *et al.*, 1996; Segurel *et al.*, 2004). Des études plus récentes ont mis en avant le rôle exhausteur du DMS dans l'expression aromatique fruitée, agissant comme un exhausteur des notes « fruits noirs » et « cassis », et ce à des teneurs allant de 5 à 70 µg/L en solution hydroalcoolique, mais également la dynamique de libération de ce composé au cours de la dégustation et ses conséquences sur les changements de perception des différentes notes aromatiques (Lytra *et al.*, 2014b, 2016).

D'autres thiols, comme le 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one (4MMP) ou le 3-sulfanylhéxanol, existent dans la baie de raisin et vont eux être libérés de leurs précurseurs par la levure (Darriet *et al.*, 1995; Tominaga *et al.*, 1998). Le rôle de ces composés en tant qu'exhausteur de l'arôme fruité des vins rouges, et plus particulièrement des notes de « cassis » a été récemment mis en évidence (Rigou *et al.*, 2014).

Le 3-sulfanylhéxanol peut également jouer un rôle dans l'expression aromatique des vins rouges (Blanchard, 2000; Ferreira *et al.*, 2002; Tominaga *et al.*, 1998). Il peut être présent sous la forme de deux énantiomères, la forme *R* rappelant le « pamplemousse » et la forme *S* le « fruit de la passion » (Tominaga *et al.*, 2006). Leurs seuils de détection dans la solution hydroalcoolique sont respectivement de 50 et 60 ng/L (Tominaga *et al.*, 2006), et il peut jouer un rôle dans la modulation des notes de « fruits rouges » dans les vins rouges (Ferreira *et al.*, 2002).

2.6. Les composés carbonylés

Le diacétyle, ou 2,3-butanedione, est un des composés majeurs retrouvé dans les yaourts. Même si les bactéries lactiques aussi bien que les levures sont capables de produire cette molécule, la quantité synthétisée durant la fermentation alcoolique reste inférieure à son seuil de détection (Swiegers *et al.*, 2005). Lorsque le diacétyle est présent à des concentrations inférieures à 5 mg/L, il apporte des notes « beurrées » au vin, alors qu'à des teneurs supérieures à 5 mg/L, il

devient indésirable (Rankine and Pocock, 1969). Il a également été reporté que lorsqu'il est présent avec la γ -butyrolactone, l'acétoïne et l'acide acétique, il contribue à masquer les notes de « fruits frais » et intensifier celles de « fruits confiturés » issues des vins rouges (Lytra *et al.*, 2012b).

II. OLFACTION : PHYSIOLOGIE, PERCEPTION, ET MÉTHODOLOGIE SENSORIELLE

1. Physiologie de l'olfaction

En 1838, Anthelme Brillat-Savarin, célèbre gastronome français, écrivait dans son ouvrage « Physiologie du goût » : « *Sans la participation de l'odorat, il n'y a point de dégustation complète* » et ajoutait également « *L'un [le goût] sert à la dégustation des corps tactiles, et l'autre [l'odorat] à la dégustation des gaz* » (Brillat-Savarin, 1838). Ce texte, considéré comme précurseur dans le domaine de la gastronomie, démontre qu'il est connu depuis longtemps que le goût et l'odorat sont complémentaires, et souvent confondus lors de la dégustation d'un produit.

La gustation correspond à la perception de produits sapides, qui sont généralement solubles dans l'eau mais peu volatils, et qui sont libérés lors de la prise en bouche d'un aliment et vont pouvoir ensuite aller activer des récepteurs gustatifs situés sur les bourgeons du goût des papilles gustatives se trouvant dans la cavité buccale. Le signal produit sera ensuite transmis jusqu'au cerveau grâce à 3 nerfs distincts : le nerf lingual, le nerf glossopharyngien et le nerf vague (Auvray and Spence, 2008; Cerf-Ducastel *et al.*, 2001; Small and Prescott, 2005).

L'odorat est un des cinq sens humains. C'est un dispositif sensoriel de détection et de perception des substances odorantes. L'odorat, même s'il correspond à la détection de molécules volatiles au niveau des récepteurs se trouvant dans les fosses nasales, possède deux voies d'activation. Ainsi, les molécules odorantes peuvent atteindre la muqueuse olfactive où se trouvent les récepteurs olfactifs par deux voies : la voie orthonasale, ou directe, où les composés passent par les narines lors de l'inspiration (Shepherd, 2006), et la voie rétronasale, ou voie indirecte (Meierhenrich *et al.*, 2005) (**Figure 2**). Comme les sensations générées par la voie rétronasale sont souvent décrites comme provenant de « la bouche », cette voie est souvent confondue avec le goût par un novice, lui donnant le nom de « *smell-taste confusion* » (Murphy and Cain, 1980; Murphy *et al.*, 1977).

À la vue de ces deux voies pour la perception olfactive, l'Agence Française de Normalisation, ou AFNOR, a différencié deux perceptions différentes. On définit ainsi comme l'« odeur » « la propriété organoleptique perceptible par l'organe olfactif en flairant certaines substances volatiles », c'est-à-dire que l'on l'associe à la voie orthonasale, alors que l'« arôme » sera lui utilisé pour se référer à la voie rétronasale (AFNOR, 2008).

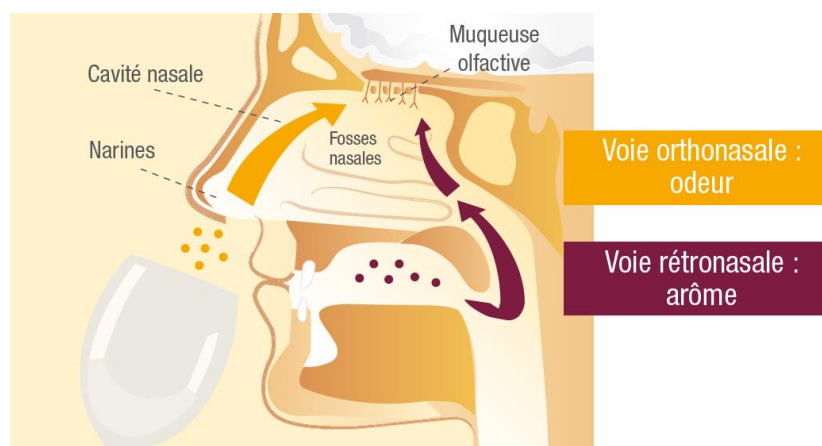


Figure 2: Représentation schématique des deux voies de perception.

Même s'il existe plusieurs voies d'accès à l'épithélium olfactif, toutes les molécules ne peuvent pas être perçues. En effet, elles doivent posséder plusieurs propriétés pour atteindre la muqueuse olfactive et générer un signal. Tout d'abord, les composés d'arômes doivent être suffisamment volatils, ceci pouvant être évalué grâce notamment à la pression de vapeur, qui est fortement dépendante de la masse moléculaire du composé (Barkat, 2005). Ainsi, plus la pression de vapeur saturante d'une molécule va être élevée, plus la volatilité va être elle aussi élevée entraînant un plus grand nombre de molécules qui vont atteindre l'épithélium olfactif par unité de temps. Ensuite, une fois la muqueuse atteinte, un autre point critique va être la solubilité des composés au sein de celle-ci. En effet, la muqueuse étant majoritairement composée d'eau, les molécules odorantes vont devoir être suffisamment hydrophiles pour la pénétrer, et donc répondre aux lois de diffusion et de solubilité (Carr *et al.*, 1990; Getchell and Carr, 1990). Certains auteurs ont évoqué le rôle de cette diffusion comme pouvant être un premier facteur d'amplification du signal (Lancet, 1986).

1.1. Muqueuse et récepteurs olfactifs

Le mucus, situé entre la lumière nasale et l'épithélium olfactif, est un mélange de deux phases qui recouvrent entièrement la surface de la muqueuse. La couche supérieure est principalement constituée d'eau, alors que la seconde couche est-elle plus visqueuse, contenant des protéines pouvant lier les molécules odorantes. En effet, ces protéines, appelées *Odorant Binding Protein* (OBP), semblent être de bonnes candidates pour la prise en charge des composés volatils afin de les transporter jusqu'aux récepteurs olfactifs, notamment pour les molécules les plus hydrophobes (Borysik *et al.*, 2010; Briand *et al.*, 2000).

Une fois la couche de mucus franchie, les molécules odorantes entrent alors en contact avec l'épithélium olfactif situé dans la partie supérieure des fosses nasales. Cet épithélium comprend trois types de cellules : des neurorécepteurs olfactifs, des cellules de soutien et des cellules basales (**Figure 3**).

Les neurorécepteurs olfactifs, portés par des cellules ciliées sont retrouvés jusqu'à la surface de l'épithélium. Ce sont ces neurones bipolaires qui vont engendrer la transduction du signal olfactif. Ils sont formés par un axone qui se projette vers le bulbe olfactif à travers la lame criblée chez les mammifères et d'une dendrite sur laquelle se trouve de nombreux cils qui baignent dans le mucus. Les récepteurs olfactifs se trouvent au niveau de la membrane de ces cils (Menco *et al.*, 1997). Chez les mammifères, chaque neurone n'exprime qu'un seul type de récepteur olfactif (Buck and Axel, 1991; Chess *et al.*, 1994; Menco *et al.*, 1997; Serizawa *et al.*, 2000). De plus, un récepteur peut reconnaître plusieurs molécules odorantes et un composé peut lui activer différents récepteurs olfactifs (Malnic *et al.*, 1999).

Les cellules de soutien, qui sont des cellules polarisées s'étendent de la lame à la lumière basale. Leur présence assure une intégrité aussi bien morphologique que fonctionnelle pour l'épithélium grâce à des jonctions intercellulaires qui isolent les neurones les uns des autres (Steinke *et al.*, 2008). Leur surface est composée de nombreuses microvillosités qui baignent dans le mucus.

Les cellules basales, dont deux types sont retrouvées dans l'épithélium olfactif : des cellules horizontales, qui sont en contact direct avec la lame basale, et des cellules globulaires que l'on retrouve juste au-dessus des cellules horizontales (Schwob, 2002 ; Beites *et al.*, 2005).

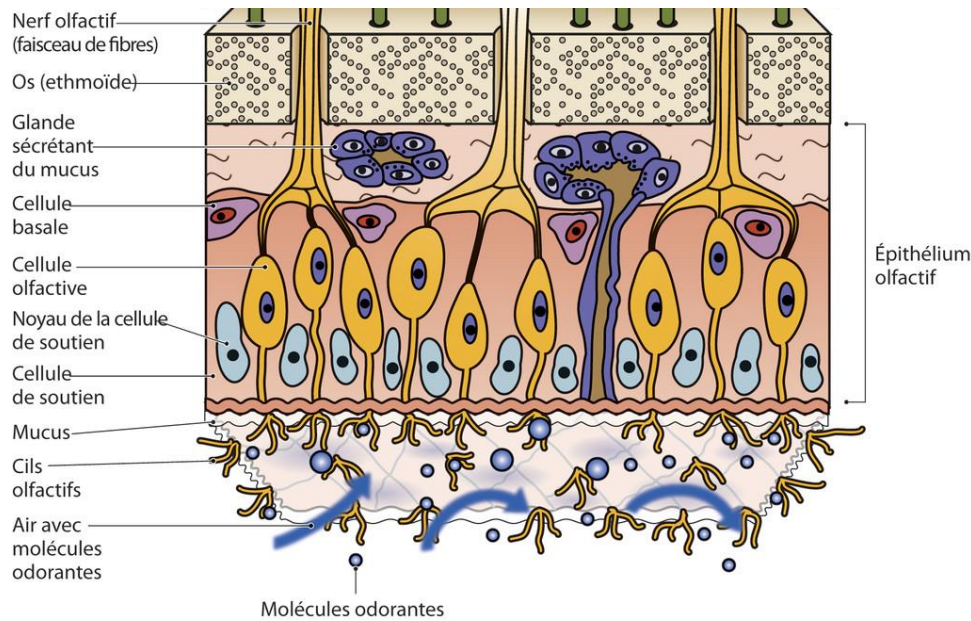


Figure 3: Structure de l'épithélium olfactif chez les mammifères (Léger, 2013).

1.2. Génération du signal olfactif : du bulbe jusqu'au système nerveux central

1.2.1. Le bulbe olfactif

Le bulbe olfactif est le premier relais du système nerveux à traiter l'information olfactive. Après projection des axones des neurorécepteurs olfactifs, regroupés en filets de 10 à 100, à travers la lame criblée de l'éthmoïde dans la boîte crânienne, les synapses des neurones exprimant les mêmes types de récepteurs convergent vers un même glomérule (Mombaerts *et al.*, 1996). Des études, notamment sur des organismes comme le rat ou la souris, ont permis de montrer l'existence d'une cartographie des stimuli olfactifs (Brand, 1999). Ainsi, un stimulus donné va aller activer, et ce de manière reproductible, une zone spécifique du bulbe olfactif. Les neurones olfactifs primaires font ensuite synapse avec des dendrites de cellules de second ordre, neurones relais de l'information olfactive, que sont les cellules mitrales (**Figure 4**).

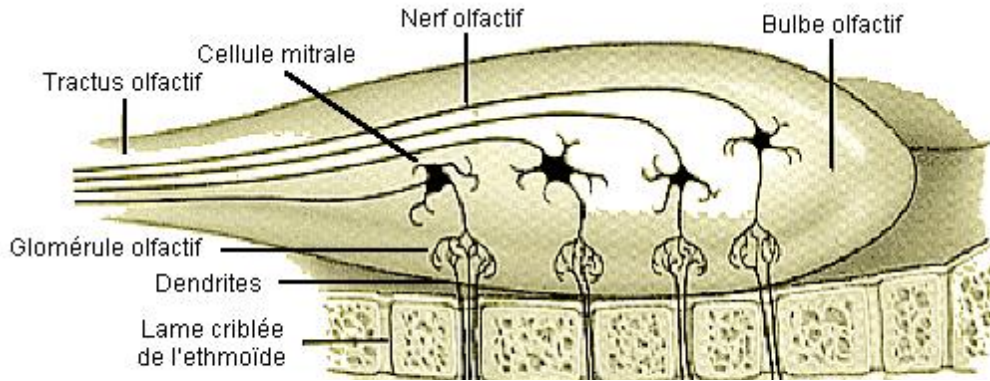


Figure 4: Représentation du bulbe olfactif chez les mammifères (adapté de www.leffingwell.com/olfaction.htm).

1.2.2. Projections olfactives vers les centres supérieurs : traitement de l'information olfactive

Une fois les cellules mitrales activées, les influx provenant du bulbe olfactif traversent le tractus olfactif, lui-même principalement composé d'axones provenant des cellules mitrales (Brand, 1999). L'information est dans un premier temps transmise aux cortex olfactifs primaires (Brand, 1999), au sein desquels on retrouve principalement le noyau olfactif antérieur, le cortex piriforme (lié à l'apprentissage olfactif) (Savic *et al.*, 2000), le tubercule olfactif, l'amygdale (impliquée dans les processus émotionnels) (Dolan, 2002; LeDoux, 2000) et le cortex entorhinal latéral (impliqué dans les processus de mémoire) (Petruilis *et al.*, 2005) (**Figure 5**). Toutes ces aires sont fortement interconnectées les unes avec les autres, formant un large réseau. Les neurones de ces différentes régions se projettent sur l'hippocampe (centre de la mémoire), le thalamus, ainsi que les cortex olfactifs secondaires, où l'on retrouve notamment les cortex orbitofrontal (où sont générés les jugements d'intensité, de familiarité, et d'hédonicité) (Royet and Plailly, 2004; Royet *et al.*, 2013; Zatorre *et al.*, 2000) et insulaire (**Figure 5**).

Deux particularités distinguent le système olfactif des autres systèmes sensoriels présents dans le corps humain. Tout d'abord, le signal n'est pas traité par le thalamus avant de rejoindre le cortex olfactif primaire (Gottfried, 2006) (**Figure 5**). Egalement, seuls quelques neurones séparent les neurorécepteurs des aires cérébrales gérant les émotions, comme l'amygdale, et la mémoire avec le cortex entorhinal et l'hippocampe. Olfaction, émotion et mémoire sont donc très fortement liées les unes aux autres.

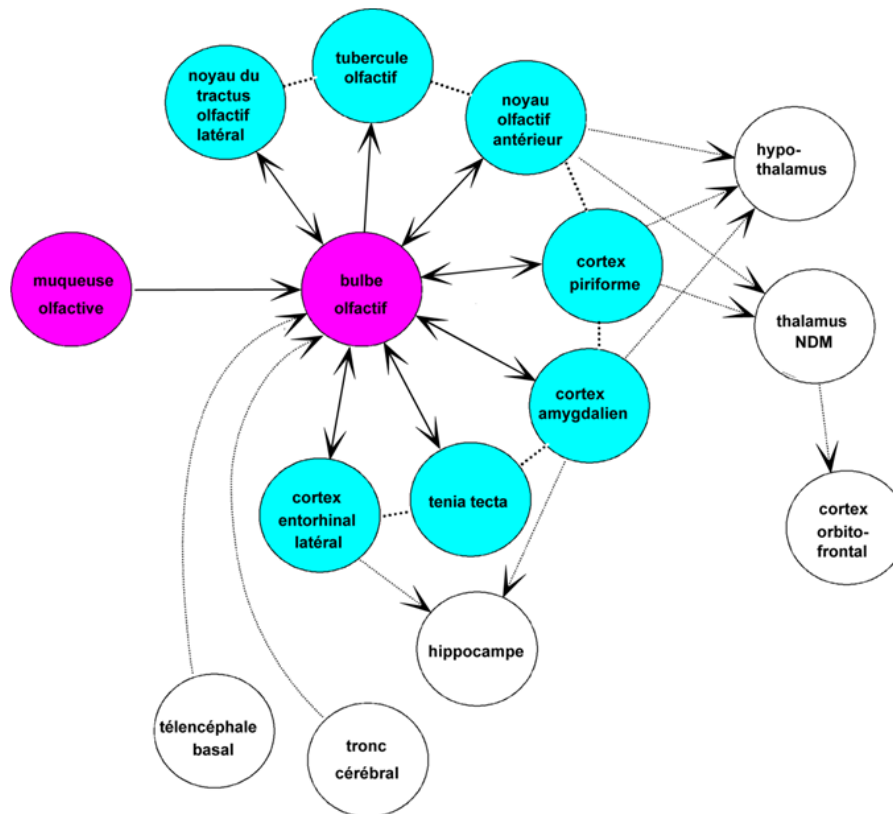


Figure 5: Représentation schématique des différentes aires impliquées dans le traitement du signal provenant d'une stimulation des récepteurs olfactifs (Sicard *et al.*, 1997).

2. Les différents types de perception des odeurs

Dans le cas de la perception des odeurs, la principale hypothèse de l'approche psychophysique, telle que définie par Fechner en 1860 comme étant « une science exacte de la relation fonctionnelle entre le monde physique et le monde psychique », est qu'il existe un lien entre les caractéristiques physico-chimiques des odorants et leurs conséquences psychosensorielles.

La perception d'une odeur résulte d'un stimulus très rapide, presque instantané, dimensionnée selon trois modalités : la perception quantitative, qui correspond à l'intensité d'une odeur, la perception qualitative, se référant à son identification, et la perception hédonique qui elle répond au caractère agréable ou désagréable du stimulus odorant.

Ces dimensions ne sont pas indépendantes les unes des autres. Ainsi, qualité et intensité influent, de par leur étroite liaison, sur le caractère hédonique de la perception (Distel *et al.*, 1999; Doty, 1975). En effet, pour de nombreuses odeurs, une augmentation de l'intensité du stimulus au-delà d'un certain niveau entraîne une diminution de la note hédonique (Distel *et al.*, 1999).

2.1. Perception quantitative

La perception quantitative, qui représente son intensité, exprime le degré pour lequel la perception est présente dans un produit donné. Elle dépend fortement de l'intensité du ou des stimuli, mais n'est pas relié à cette dernière en termes de proportionnalité (Mac Leod, 1998; Sauvageot, 1998) (Figure 6).

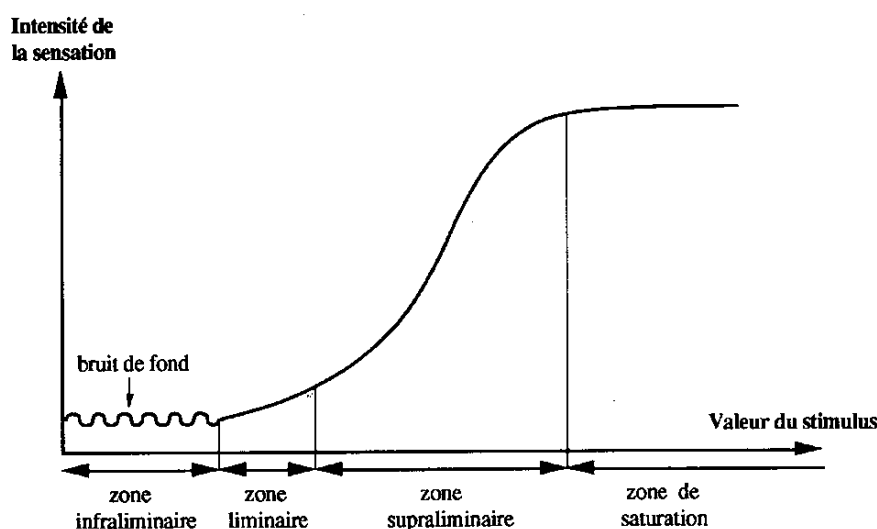


Figure 6: Relation entre l'intensité de la perception et l'intensité du stimulus (Mac Leod, 1998; Sauvageot, 1998).

La perception quantitative peut se décrire en différentes zones dans sa relation entre perception et intensité du stimulus : infraliminaires, liminaires, supraliminaire et le domaine de saturation.

Dans le domaine infraliminaire, la sensation perçue est confuse et noyée dans le bruit de fond. Le sujet n'arrive pas à extraire cette sensation du bruit de fond, et ce même en conditions contrôlées.

Dans la zone liminaire, même si la sensation reste faible, elle peut être perçue aléatoirement par le panéliste. C'est au sein de ce domaine que sont définis les seuils de détection des composés volatils.

Dans le domaine supraliminaire, la sensation devient alors nette, et son intensité augmente avec celle du stimulus. C'est ce domaine qui est utilisé pour décrire puis quantifier les sensations perçues.

Enfin, le domaine de saturation correspond lui à une zone où la sensation reste quasi constante, et ce même si la grandeur du stimulus augmente.

La perception quantitative permet de définir des seuils, tels que proposés par l'AFNOR (ISO 13301:2002, 1977). Tout d'abord le seuil de détection (ou d'apparition) d'une sensation, qui correspond à la valeur minimale du stimulus sensoriel qui va être nécessaire pour créer la naissance d'une sensation, même si celle-ci ne peut être identifiée. Le seuil d'indentification est quant à lui la valeur minimale pour que le stimulus génère une identification de la sensation.

Il est cependant important de noter que ces seuils ne peuvent pas être définis comme des valeurs constantes du fait qu'ils sont le fruit d'une estimation statistique pour des individus donnés dans des conditions expérimentales précises (Laing *et al.*, 2003; Takagi, 1989). De ce fait, il existe une grande disparité dans les seuils de détection observés dans la littérature.

2.2. Perception qualitative

Cette perception correspond à la reconnaissance et/ou à l'identification d'une odeur, et met notamment en jeu la mémoire olfactive et/ou la mémoire sémantique. Elle implique l'association d'une image sensorielle avec la sensation ressentie. Elle peut se faire avec un plus ou moins grand degré de certitude.

La reconnaissance dépend elle des connaissances que le sujet a d'une odeur ; ainsi, au cours des épreuves de reconnaissance, il est demandé à un sujet de discerner des odeurs anciennes déjà rencontrées, de nouvelles.

Dans un deuxième temps, le partage de la sensation perçue impliquera une mise en mots qui ne peut être réalisée qu'au moyen de descripteurs (Richardson and Zucco, 1989). On procède alors à l'identification d'une odeur.

L'opération la plus répandue qui s'applique aux perceptions sensorielles est l'identification. Elle consiste en la capacité à nommer un stimulus. Une odeur peut paraître connue sans qu'il ne soit possible de la nommer. Ce fait est d'autant plus avéré sur des sujets novices, qui ont une capacité limitée à décrire des odeurs inconnues, du fait qu'ils ne possèdent que peu de termes pour décrire ce qu'ils perçoivent (Berglund *et al.*, 1973; Dubois and Rouby, 2002). Ainsi, le phénomène de « *Tip-of-the-nose* » décrit par Lawless et Engen (1977) reflète bien cette

problématique, à savoir que cette méconnaissance « témoigne d'une mémoire implicite des odeurs qu'il n'est pas toujours possible de relier aux formes explicites de mémoire, en particulier à la mémoire sémantique, qui relie entre elles nos connaissances » (Lawless and Engen, 1977; Manetta *et al.*, 2007; Rouby *et al.*, 2005).

2.3. Perception hédonique de l'odeur

La perception hédonique s'exprime par le caractère plaisant ou déplaisant d'une odeur. Plusieurs études ont démontré que cette perception est fortement influencée par l'apprentissage et l'expérience propre à chaque individu (Barkat *et al.*, 2008; Stagnetto *et al.*, 2006), mais aussi par sa culture (Chrea, 2005; Chrea *et al.*, 2005). D'autres auteurs ont eux suggéré que le caractère hédonique de l'odeur est également dépendant des propriétés physico-chimiques des molécules odorantes, comme par exemple la présence d'un atome de soufre (Khan *et al.*, 2007).

L'intensité du stimulus est elle aussi un paramètre important dans la prise de décision quant au caractère plaisant ou déplaisant de l'odeur perçue. Ainsi, un stimulus perçu comme déplaisant à faible intensité le sera encore plus si la concentration de l'odorant augmente. Enfin, il est nécessaire de prendre en compte, lors du jugement hédonique, que des mélanges odorants peuvent contenir à la fois des molécules possédant un caractère agréable, et d'autres ayant un aspect plus déplaisant (Barkat, 2005; Grabenhorst *et al.*, 2007).

3. Interactions perceptives et mélanges d'odeurs : théories et définitions

Lors de la perception olfactive, les odeurs qui nous entourent sont constituées de plusieurs centaines de molécules qui vont atteindre les fosses nasales puis l'épithélium olfactif. Cependant, nous ne sommes pas capables d'identifier plus de trois ou quatre molécules dans un mélange odorant complexe (Laing and Francis, 1989; Laing and Livermore, 1992; Livermore and Laing, 1998a, 1998b). Les composés odorants non perçus ne sont pas pour autant sans rôle dans la perception globale du mélange. En effet, des interactions, pouvant avoir lieu à différents moments du processus de perception olfactive, peuvent générer des interactions perceptives (Ferreira, 2012a, 2012b, Thomas-Danguin *et al.*, 2014, 2016).

Ainsi, ce mélange peut donner lieu à une perception unique et nouvelle complètement différente d'une prise en compte séparée de chacune des molécules. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont ainsi mis en évidence de nombreux changements de perception dans le cas de

mélange aromatiques, souvent binaires, et proposés des classifications permettant de mieux formuler les changements observés.

3.1. Modifications de la perception quantitative

Lorsque l'on prend en compte un mélange d'odeurs, l'ensemble des études psychophysiques s'accordent sur le fait que la somme des intensités de chaque entité n'est pas le reflet de l'intensité du mélange. Cette intensité du mélange pourra être supérieure ou inférieure à la somme des intensités de chacun des constituants (Atanasova *et al.*, 2005a; Chaput *et al.*, 2012).

Selon Berglund *et al.*, on peut distinguer deux types de mélanges dans la perception odorante, avec des mélanges dits hétérogènes ou homogènes selon si l'odeur de chacune des composantes reste présente ou non après la mise en mélange (Berglund *et al.*, 1976).

Ainsi, un mélange sera dit hétérogène si les odeurs de chacun des composés du mélange restent perceptibles par rapport à l'odeur des molécules séparément, ou autrement dit, si l'odeur d'au moins une des composantes reste présente après la mise en mélange.

Le mélange sera dit homogène si l'odeur de chacune des composantes n'est plus perceptible, et que l'odeur du mélange sera différente de celle des composantes.

Plusieurs auteurs ont proposé une classification pour caractériser les interactions quantitatives selon que l'on soit en présence d'un mélange homogène ou bien hétérogène (Berglund *et al.*, 1976; Cain and Drexler, 1974a).

Pour les mélanges homogènes, l'intensité odorante (ψ) du mélange (γ) peut être soit égale, soit plus grande, soit plus faible que la somme des intensités de chacun des composés pris séparément (α et β). Ces trois cas permettent respectivement de discerner 3 types d'interactions : l'**addition complète** ($\psi_\gamma = \psi_\alpha + \psi_\beta$), l'**hyper-addition** ($\psi_\gamma > \psi_\alpha + \psi_\beta$) et l'**hypo-addition** ($\psi_\gamma < \psi_\alpha + \psi_\beta$). Pour l'hypo-addition, on peut distinguer 3 cas de figures supplémentaires. Lorsque l'intensité du mélange est supérieure à la plus forte intensité de chacun des composants du mélange mais inférieure à la somme des intensités de ceux-ci, il s'agit de l'addition partielle ($\psi_\gamma > \psi_\alpha$ et ψ_β). Si l'intensité du mélange est intermédiaire entre les intensités des composés hors mélange, c'est un effet de compromis ($\psi_\alpha < \psi_\gamma < \psi_\beta$). Enfin, si l'intensité du mélange est inférieure à la plus faible intensité des composés purs, on parle de compensation (ou de soustraction selon Frijters, 1987) ($\psi_\gamma < \psi_\alpha$ et ψ_β). L'ensemble de ces effets sont résumés sur la **Figure 7**.

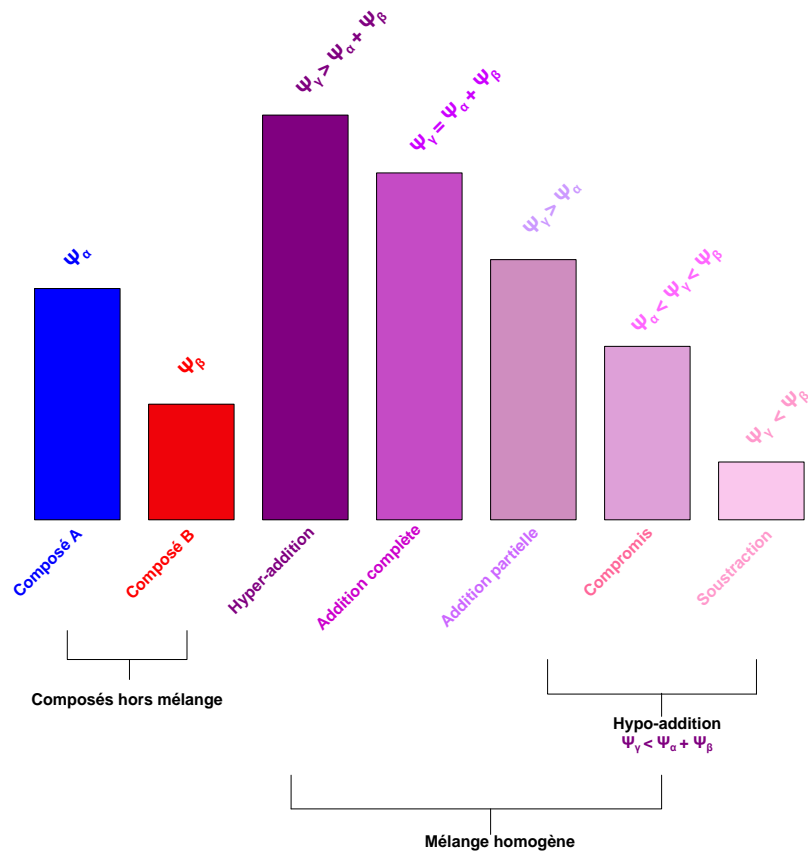


Figure 7: Représentation pour les mélanges binaires homogènes des effets quantitatifs (Lytra, 2012 d'après Thomas-Danguin, 1997). Ψ_γ : intensité du mélange ; ψ_α : intensité du composé A ; ψ_β : intensité du composé B.

Concernant les mélanges dits hétérogènes, Berglund *et al.* (1976) ont analysé l'intensité des odeurs des composés au sein du mélange et en dehors de celui-ci. Dans ce type de cas de figure, il est en effet plus difficile de prendre en compte une intensité globale d'un mélange car la qualité de chacune de ses composantes reste détectable. Si l'intensité de l'un des composantes au sein du mélange est supérieure à l'intensité de ce même composant pris séparément hors du mélange, on parle de phénomène de **synergie** (ψ_α en mélange $>$ ψ_α en dehors du mélange ou ψ_β en mélange $>$ ψ_β en dehors du mélange). On parle d'**indépendance** si les intensités des composantes perçues en mélange sont identiques aux intensités de ces mêmes composantes en dehors du mélange (ψ_α en mélange = ψ_α en dehors du mélange ou ψ_β en mélange = ψ_β en dehors du mélange). Enfin, lorsque l'intensité de l'une des composantes diminue en mélange, le phénomène est appelé **antagonisme** (ψ_α en mélange $<$ ψ_α en dehors du mélange ou ψ_β en mélange $<$ ψ_β en dehors du mélange). L'ensemble de ces phénomènes sont représentés sur la **Figure 8**.

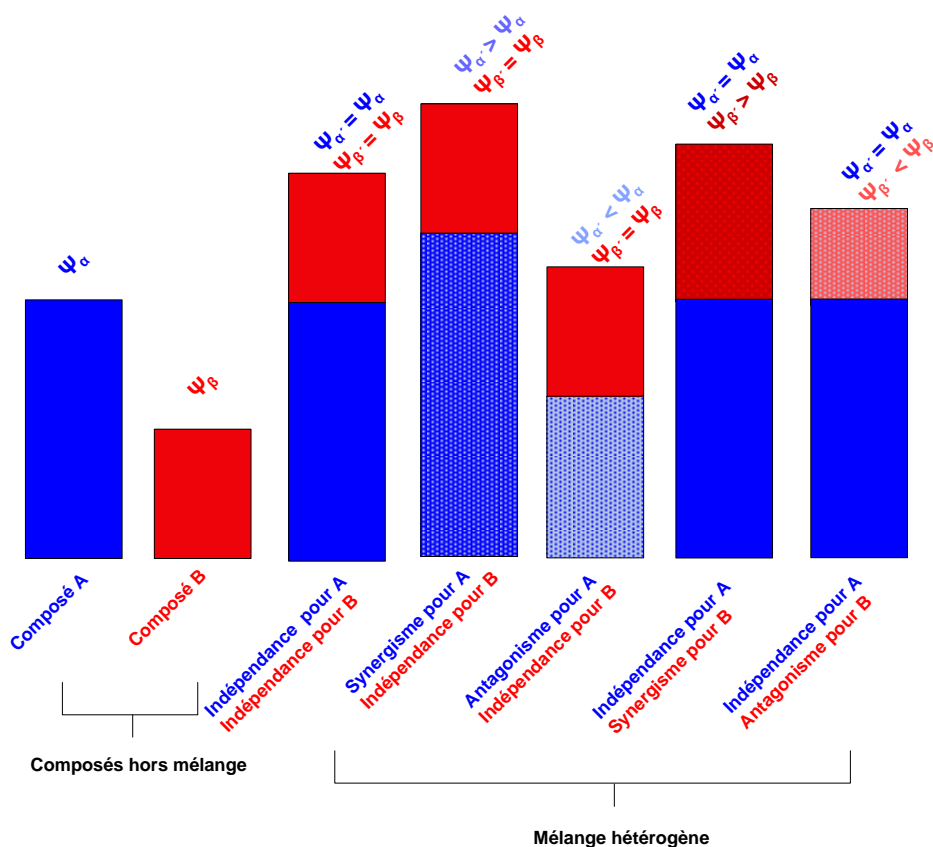


Figure 8: Représentation pour les mélanges binaires hétérogènes des effets quantitatifs (Lytra, 2012 d'après Thomas-Danguin, 1997). Ψ_γ : intensité du mélange ; ψ_α : intensité du composé A ; ψ_β : intensité du composé B.

3.2. Modifications de la perception qualitative

Les odeurs dont l'intensité dépasse le seuil de reconnaissance sont perçues chacune avec certaine qualité qui confère à l'odeur son identité. Ainsi, Berglund *et al.*, (1976) ont défini, pour des mélanges homogènes et hétérogène, une classification pour exprimer la relation existant entre la qualité perçue de chaque composante d'un mélange au sein ou en dehors de celui-ci.

Ainsi, dans le cas d'un mélange hétérogène, où la qualité de chacune des composantes du mélange est perçue, l'odeur du mélange dans sa globalité sera semblable à au moins une des composantes, voire même les deux simultanément (Berglund *et al.*, 1976). Il peut donc y avoir une perte partielle ou totale de la qualité d'une des deux composantes, définie comme étant des phénomènes de **masquage** ou de **suppression** par Cain et Drexler (1974). D'autres travaux,

menés par Olsson en 1998, ont montré que la qualité perçue d'un mélange dont un des composés est majoritaire sera celle de celui-ci, alors que pour un mélange de deux composés iso-intense (de même intensité), la qualité perçue sera celle de ces deux composantes (Olsson, 1998). Cependant, des travaux plus récents ont montré, pour des mélanges iso-intenses, que la qualité finale du mélange ne correspond pas toujours à une perception de chacune des composantes de manière équilibrée (Atanasova *et al.*, 2005a). Ainsi, la note qualitative d'une des composantes peut dominer celle de l'autre (Atanasova *et al.*, 2005a; Brossard *et al.*, 2007).

Plusieurs théories ont également été développées autour du masquage olfactif. Certains auteurs ont ainsi défini le masquage lorsque, après l'ajout d'un composé, l'intensité augmente mais le caractère désagréable diminue, alors qu'en revanche, si l'intensité et le caractère désagréable diminuent, le terme contre-action devra être employé (Cain, 1975; Cain and Drexler, 1974a). D'autres auteurs suggèrent que ces effets seraient dus à des temps de latence pour que les molécules odorantes puissent interagir avec les récepteurs olfactifs. Plus une molécule atteindra rapidement le récepteur olfactif, plus sa qualité odorante sera perçue et masquera celle des autres composantes du mélange (Laing and Willcox, 1987). Enfin, Calkin et Jellinek proposent eux que le masquage consiste en une élimination du caractère désagréable du mélange en transformant la qualité de l'odeur de manière à la rendre plus agréable, et ce par un phénomène de « camouflage » (Barkat, 2005; Calkin and Jellinek, 1994).

Un mélange homogène va correspondre lui au fait qu'un mélange odorant va engendrer une nouvelle odeur, et former une nouvelle note odorante. Ce cas de figure, correspondant à une **fusion complète** ou **accord total** est un cas extrême, peu souvent observé, et décrit dans les domaines de la parfumerie ou des arômes alimentaires comme **accord aromatique** (Laing and Willcox, 1983; McBurney, 1986; Moskowitz and Barbe, 1977; Olsson, 1994). L'importance de la concentration de chacune des composantes au sein du mélange afin de former un accord aromatique a été démontré par plusieurs auteurs (Barkat *et al.*, 2012; Chastrette, 1995; Le Berre *et al.*, 2008). Cependant, pour Frijters (1987), la naissance d'une nouvelle note odorante n'implique pas forcément la disparition des qualités de chacune des composantes. Ce mélange, partiellement homogène, et donc par la même hétérogène, est défini comme une **fusion partielle** ou **accord partiel** (Frijters, 1987). Deux autres accords ont été définis dans la littérature. Tout d'abord l'**accord générateur**, qui résulte du mélange de plusieurs composantes qui vont entraîner la perception d'une nouvelle note, et l'**accord de continuité** qui lui est le mélange de plusieurs composantes dont au moins l'une apporte une note qualitative proche de l'accord (Le Berre, 2007).

3.3. Sièges des interactions perceptives

Comme présenté précédemment, les mélanges de plusieurs molécules d'arômes peuvent donc engendrer des interactions perceptives avec des modifications de perception aussi bien au niveau de la qualité du mélange que de son intensité. Ces interactions peuvent survenir à différentes étapes du processus de perception olfactive (Berglund *et al.*, 1976; Frijters, 1987; Keast *et al.*, 2004) : au niveau pré-sensoriel, au niveau sensoriel périphérique, au niveau neurophysiologique et enfin au niveau central.

3.3.1. Le niveau pré-sensoriel

Ce premier niveau concerne les réactions physiques ou bien physico-chimiques qui peuvent avoir lieu entre les différents constituants du mélange, le plus souvent en solution. Elles peuvent également avoir lieu au sein de la phase gazeuse, mais certains auteurs ont par le passé soulevé le fait que, dans ce type de phase, ces interactions ont très peu de chance de se produire dans des conditions normales de pression et de température (Thomas-Danguin, 1997).

Au sein de la phase liquide, ce type d'interactions peuvent par exemple être rencontrées lorsqu'un acide et une base se combinent pour former un sel, lorsque des forces d'attraction ou de répulsion ont lieu, comme en présence de liaisons hydrogènes ou en présence de molécules hydrophobes, ou bien encore lorsqu'un sel est ajouté, créant un effet « *salting-out* » qui va générer une augmentation de la libération des composés volatils (Keast *et al.*, 2004; van Ruth and Roozen, 2010).

3.3.2. Le niveau sensoriel périphérique

Ce type d'interactions peut avoir lieu aussi bien au niveau du mucus se trouvant sur la muqueuse olfactive que des récepteurs en eux-mêmes.

Ainsi, au niveau de la muqueuse, le rôle des *Odorant Binding Protein*, décrit précédemment dans ce manuscrit, pourrait jouer un rôle dans les interactions perceptives, notamment en aidant les molécules les moins solubles à rejoindre les récepteurs olfactifs (Matarazzo *et al.*, 2002).

Les récepteurs olfactifs, qui constituent la première étape dans la genèse du signal olfactif, peuvent eux aussi être impliqués dans les interactions perceptives. En effet, ils cumulent à la fois des fonctions de réception, transduction et transmission du signal sensoriel. Une molécule

odorante peut avoir plusieurs récepteurs « cible », phénomène pouvant générer des mécanismes de compétition entre deux molécules activatrices ou bien entre une molécule activatrice et une non activatrice (Neubig *et al.*, 2003). Ce mécanisme entraîne une inhibition du récepteur olfactif, phénomène d'autant plus important que la molécule non activatrice peut se fixer sur le récepteur sans induire le changement de conformation nécessaire à l'activation de protéine G (Jacquier *et al.*, 2006; Sanz *et al.*, 2008). De même, une même molécule peut à la fois activer certains récepteurs et en inhiber d'autres (Oka *et al.*, 2004; Sanz *et al.*, 2005). Certains auteurs ont par exemple montré ces effets avec le bourgeonal et l'undécanal. Ainsi, le bourgeonal seul va activer un récepteur humain, tandis que l'undécanal, lui, ne l'activera pas. Cependant, lorsque ces molécules sont mélangées, une inhibition de l'activation du récepteur aura lieu, montrant un effet antagoniste de l'undécanal, qui empêchera le bourgeonal de se fixer (Spehr *et al.*, 2003). Egalement, à la vue de la complexité des mélanges d'odeurs, une molécule pourrait activer une voie tandis qu'un autre composé pourrait en inhiber une autre (Ache, 2010; Ukhanov *et al.*, 2010). Le signal généré par un mélange de molécule peut donc être différent de celui créé par chaque entité séparément (**Figure 9**).

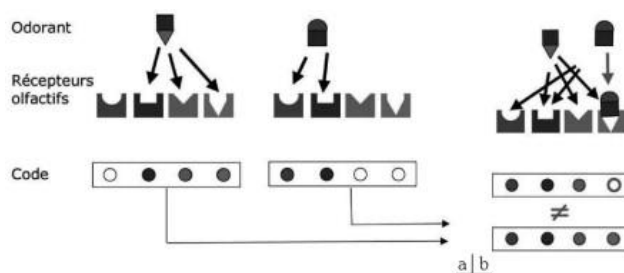


Figure 9: Représentation des combinaisons pouvant être générées lorsqu'un odorant est reconnu par plusieurs récepteurs et lorsqu'un récepteur reconnaît plusieurs molécules (Le Bon *et al.*, 2008).

De plus, il faut rappeler que le signal généré par un mélange odorant n'est pas égal à la somme des récepteurs activés. En effet, un récepteur olfactif peut être activé par plusieurs molécules odorantes, et une même molécule peut elle aussi activer plusieurs récepteurs (Malnic *et al.*, 1999).

Laing *et al.* ont également proposé une théorie selon laquelle deux molécules qui activent deux récepteurs vont entrer en compétition pour une partie des cellules réceptrices, créant un filtre spatial (Laing *et al.*, 1994). Ainsi, si un composé A a plus d'affinité qu'un autre (B), et que ces deux composés activent en partie les mêmes cellules réceptrices, l'intensité et la qualité perçues pour B pourront être modifiées (Fletcher, 2011; Wachowiak and Cohen, 2003).

3.3.3. Interactions au niveau neurophysiologique

Ce type d'interaction peut se dérouler au niveau du bulbe olfactif et en amont de celui-ci. Afin de ne pas entraîner une « saturation » des signaux au niveau du cerveau, il existe une concentration des informations au niveau des glomérules. Une interaction peut également avoir lieu entre les signaux cheminant vers le bulbe olfactif, avec des interconnexions latérales entre les neurones, ou par convergence des signaux vers un même glomérule (Valova *et al.*, 2007).

Chez le rat, une étude a permis de mettre en évidence que des neurones olfactifs qui ont le même récepteur vont projeter leurs axones sur seulement deux glomérules parmi les 4000 retrouvés chez cette espèce (Royet *et al.*, 1998). De plus, des modifications dans la partie codante des gènes d'un récepteur olfactif entraînent une modification du glomérule activé, changeant l'information délivrée (Wang *et al.*, 1998).

Au niveau du cortex piriforme, une nouvelle intégration de l'information se produit, pouvant engendrer de nouvelles interactions (Zou *et al.*, 2001). En effet, il existe des différences fonctionnelles au niveau de l'organisation du cortex piriforme : les régions postérieures vont coder pour la qualité d'un mélange tandis que les régions antérieures vont elle traiter les informations relevant de la structure (Gottfried, 2006). Le codage engendré par la structure reste identique à celui engendré par le bulbe olfactif, contrairement à celui de la qualité, suggérant que cette perception qualitative est fortement liée à la connaissance de l'odeur.

3.3.4. Le niveau central

Comme précisé précédemment dans ce manuscrit, la perception olfactive active un ensemble d'aires cérébrales différentes, telles que le cortex orbitofrontal, l'amygdale, l'hypothalamus ou encore le thalamus, et ce en fonction de la tâche que le sujet doit effectuer (Boyle *et al.*, 2008). Le traitement des informations est donc fortement lié au niveau d'attention, d'état nutritionnel, d'habitude ou de fatigue du sujet (Le Berre *et al.*, 2008). Ainsi, un sujet familiarisé à un mélange de deux odeurs aura plus de facilités à discriminer ces odeurs hors du mélange (Rabin, 1988). De même, l'expertise peut aider à appréhender les mélanges odorants (Livermore and Laing, 1996), même si certains auteurs suggèrent que ces connaissances puissent être néfastes en présence de nouveaux mélanges odorants (Holley, 2002).

Ainsi, certaines études ont révélé que les mélanges de deux odorants étaient traités de manière différente par rapport à chacun des constituants sentis séparément (Boyle *et al.*, 2008). Les résultats ont montré que le mélange d'odeurs activait le cortex orbitofrontal sur ses aires antérieures et latérales, alors que les composés pris hors du mélange créaient eux une inhibition de ces régions. D'autres auteurs ont montré qu'en présence d'un mélange de 8 odorants, des zones différentes s'activaient en fonction du caractère agréable ou déplaisant d'une odeur (Grabenhorst *et al.*, 2007).

La connaissance de l'ensemble de ces interactions passe par la mise en place de protocoles et de méthodes spécifiques et adaptées. C'est dans ce but que des épreuves d'analyses sensorielles ont été développées et permettent d'analyser grâce à différents tests les changements de perception des produits.

4. Les différentes épreuves d'analyses sensorielles

L'analyse sensorielle intervient à différentes étapes dans la vie d'un produit. Elle est ainsi nécessaire à la mise au point de nouveaux éléments afin d'en définir la meilleure formulation, d'affiner les modalités de production ou bien encore pour les comparer entre eux. Même si cet outil est le plus souvent utilisé dans le domaine de l'agro-alimentaire, il se développe de plus en plus dans d'autres champs disciplinaires, notamment car il permet de fournir des éléments factuels sur la qualité des produits, mais aussi sur leur appréciation par le consommateur.

On distingue ainsi trois grands types de méthodes d'analyse sensorielle : des tests discriminatifs, des tests descriptifs et également hédoniques.

4.1. Les tests discriminatifs

L'objectif des épreuves discriminatives réside dans le fait d'évaluer l'existence ou non d'une différence sensorielle sur un produit après que celui-ci ait subi une modification. Le plus souvent, ces différences sont très faibles. La caractéristique sensorielle sur laquelle portent les éventuelles différences n'est généralement pas connue de l'expérimentateur, et jamais du sujet. Les différences des propriétés sensorielles peuvent être perçues, ou non, par le sujet. Le principe de toutes les épreuves discriminatives est le suivant : les sujets doivent comparer entre eux

plusieurs échantillons et reconnaître ceux qui sont identiques entre eux ou différents. Le protocole doit permettre de tester l'hypothèse de similarité entre produits. Cette hypothèse est rejetée si la proportion de réponses correctes est significativement supérieure à ce que laisserait prévoir le hasard. Le dégustateur peut, par exemple, effectuer un « choix forcé » entre plusieurs échantillons. Une seule réponse est alors imposée au sujet, les non-réponses n'étant pas admises.

Une des épreuves discriminatives les plus connues est le test triangulaire (AFNOR, 2007). Les testeurs sont confrontés à 3 échantillons dont 2 sont identiques. Ces trois échantillons sont organisés dans les six combinaisons possibles AAB, ABA, BAA, BAB, BBA, ABB. On demande à chaque testeur d'indiquer, dans chaque combinaison qui lui est présentée, le produit qui lui paraît se distinguer des deux autres, comme par exemple différencier deux verres de vin rouge d'un verre de vin blanc. Chaque testeur n'a pas, bien entendu, à répondre pour chacune des 6 combinaisons, mais plutôt un nombre équivalent des 6 combinaisons que l'on répartit aléatoirement sur le groupe des testeurs, à raison d'une ou 2 combinaisons par testeur.

L'analyse des réponses obtenues permet de se prononcer sur la différence ou la similitude réelle entre les deux produits représentés, à un certain niveau de risque. On utilise pour cela le test de la loi binomiale avec $p=1/3$. En effet, si les deux produits ne peuvent pas être distingués (hypothèse nulle $H_0 : A=B$), chaque échantillon a une probabilité de 1 sur 3 d'être désigné comme l'échantillon différent des deux autres. Il existe ainsi une table (**Annexe 1**) indiquant le nombre de bonnes réponses nécessaires pour conclure à la présence effective d'une différence, avec un degré de certitude de 95%, 99% ou 99,9%. Le risque de se tromper (respectivement de 5%, 1% ou 0,1%) en rejetant H_0 et en affirmant donc que les échantillons A et B sont bien différents correspond au risque.

D'autres tests, tels que le test de conformité « A – non A » (AFNOR, 2017), les épreuves « duo/trio » ou encore les épreuves « p sur n » sont aussi des épreuves discriminatives. Ce type de test permet également de déterminer des seuils de détection. Pour ce type de tests discriminatifs, il existe différentes méthodes pour mesurer un seuil, et notamment des méthodes simplifiées et normées comme la méthode des limites ou « Ascending Method of Limits Test » E-679 (AFNOR, 2002; ASTM E679, 2004) qui a ensuite été révisée pour obtenir la méthode E-1432 (AFNOR, 2002; ASTM E1432, 2004). Ces méthodes reposent sur une épreuve ascendante à 3 alternatives à choix forcé, où le sujet effectue des tests. Chacun d'entre eux correspond à une concentration à évaluer avec deux échantillons sans le composé à tester, et un avec la molécule d'intérêt.

La méthode ASTM E-679 permet de déterminer le « meilleur seuil de détection estimé » avec la « moyenne géométrique entre la plus faible concentration à partir de laquelle le sujet commence

à percevoir une odeur et la concentration précédente » (ASTM E679, 2004; Atanasova, 2004). Le seuil sera la moyenne géométrique calculée entre la concentration la plus basse d'une série de 3 réponses correctes successives et la concentration qui la précède (Atanasova, 2004; Tempère, 2010).

La méthode ASTM E-1432 est quant à elle un seuil dit statistique de la molécule. Ce seuil correspondra à « la concentration à laquelle la probabilité de détection est de 0,5 ». Un seuil de détection pour la molécule pourra être établi grâce à la méthode de vraisemblance (AFNOR, 2002). Il est aussi possible d'utiliser une adaptation graphique de cette méthode pour représenter les seuils.

De nombreuses études ont comparé la validité de ces deux méthodes (Costell *et al.*, 1994; Tuorila *et al.*, 1982). Costell *et al.* ont ainsi montré que la méthode E-1432 était plus précise du fait qu'elle permettait de calculer un seuil individuel pour chaque panéliste par rapport à la méthode E-679 qui utilise arbitrairement la moyenne géométrique pour la détermination des seuils de détection (Atanasova, 2004; Costell *et al.*, 1994). D'autres auteurs ont montré que les valeurs de seuils obtenues par la méthode E-1432 étaient plus élevées que la E-679 (Costell *et al.*, 1994; Tuorila *et al.*, 1982).

4.2. Les tests descriptifs

Si les tests discriminatifs servent essentiellement à déterminer s'il existe des différences sensorielles entre des produits, les tests descriptifs ont eux pour objectif d'aboutir à une description efficace des échantillons analysés.

L'étude peut se faire sur un ou plusieurs critères sensoriels. Si on se focalise sur un seul critère, on peut distinguer deux épreuves, de notation ou de classement.

Pour la notation, l'expérimentateur cherche à connaître l'ampleur des différences d'intensité entre les produits sur un critère spécifié. Les sujets sont alors amenés à utiliser une échelle de notation. On suppose alors que le dégustateur sait évaluer le produit, et ce grâce à ses connaissances antérieures et un entraînement spécifique. Pour les tests de classement, il s'agit de comparer les produits les uns par rapport aux autres sur une caractéristique spécifiée, puis de les classer par ordre d'intensité croissante ou décroissante. Cette méthode offre l'avantage d'être plus fiable car les produits sont alors comparés entre eux. Un jury ayant subi un entraînement préalable par rapport aux caractères sélectionnés est recommandé.

On peut également effectuer une évaluation de plusieurs caractères sensoriels, afin de caractériser un ensemble de perceptions, et ainsi définir un profil sensoriel (AFNOR, 1994). La première étape de ces tests, consiste à demander à chaque panéliste, quelles sont, pour lui, les notes aromatiques représentatives de l'échantillon. Une fois discuté, les résultats sont mis en commun et sélectionnés afin d'obtenir un ensemble de descripteurs commun au panel. Enfin, après un entraînement du panel où l'ensemble des descripteurs à évaluer lui sont présentés, une fiche est fournie sur laquelle sont indiqués les descripteurs sélectionnés afin de les évaluer sur différents produits.

4.3. Les tests hédoniques

Les épreuves hédoniques demandent un jugement d'appréciation au jury. Il s'agit de critères subjectifs liés aux pouvoirs d'attraction du produit. Ces tests font appel à des consommateurs naïfs, sélectionnés pour correspondre à la cible du produit et qui sont placés dans les conditions les plus proches possibles des conditions réelles de consommation. L'idée ici consiste donc à prendre une photographie des préférences ou de la satisfaction par rapport au produit, en s'attachant aux ressentis individuels plutôt qu'à l'évaluation normalisée de certains critères. Parmi les tests hédoniques, on peut notamment retrouver le test de classement, la notation hédonique, ou encore le test d'acceptabilité.

Ce type de test ne sera pas utilisé dans le présent manuscrit.

4.4. Facteurs influençant la réponse sensorielle

La perception des arômes et l'analyse sensorielle en découlant sont des processus intégrant des informations complexes, résultant aussi bien de l'odorant en lui-même que du conscient et de l'inconscient.

Ainsi, la sensibilité face à une molécule odorante diffère grandement d'un individu à un autre. Cette variabilité inclut des différences au niveau de la finesse olfactive générale, mais aussi de la sensibilité pour des molécules particulières, notamment avec des cas d'anosmie ou d'hyposmie spécifiques (Blakeslee, 1918; Keller and Vosshall, 2004). De nombreuses études sur les capacités réduites à détecter un odorant ont été effectuées (Hasin-Brumshtein *et al.*, 2009; Whissell-Buechy and Amoore, 1973; Wysocki and Gilbert, 1989; Wysocki *et al.*, 1989). En parallèle, l'existence de l'impact de paramètres comportementaux et environnementaux ont été évoqués, impactant notamment la performance olfactive (Gilbert and Wysocki, 1987; Knaapila *et*

al., 2008, 2012). Il a également été montré l'existence d'une relation entre des variations génétiques des récepteurs olfactifs et la perception odorante (Keller *et al.*, 2007), mais également le potentiel rôle d'autres mécanismes issus des voies de signalisation du message olfactif (Menashe *et al.*, 2007).

L'âge du sujet influence également la perception des odeurs. Certaines études ont ainsi démontré que l'âge des participants était le déterminant qui influait le plus sur la perception qualitative d'un vin (Doty *et al.*, 1984; Pickering and Hayes, 2017). Certaines études suggèrent également que les femmes sont également plus sensibles que les hommes aux stimuli olfactifs (Curtis *et al.*, 2005; Doty *et al.*, 1981). Les facteurs démographiques et la culture ont également une influence sur la perception (Gilbert and Wysocki, 1987).

L'adaptation joue également un grand rôle dans la sensibilité face à un stimulus sensoriel. Tous les systèmes sensoriels s'adaptent à leur environnement, et peuvent modifier leur perception et créer de nouveaux comportements (Pellegrino *et al.*, 2017). Chez l'Homme, il a été démontré par le passé que la répétition d'un stimulus engendrait une diminution de l'intensité de la perception face à l'odorant (Cain, 1974; Ekman *et al.*, 1967; Wang *et al.*, 2002), et que la fréquence de stimulation augmente l'accoutumance (Dalton and Wysocki, 1996; Stuck *et al.*, 2013; Tempere *et al.*, 2011, 2012). Toutefois, l'ensemble de ces observations restent fortement influencées par la concentration en molécules volatiles ainsi que par la durée de stimulation (Cain, 1974; Cometto-Muniz and Cain, 1995), mais également par la structure de la molécule odorante (Keller and Vosshall, 2016; Sinding *et al.*, 2017).

L'apprentissage, la familiarité vis-à-vis du stimulus et le degré d'expertise du dégustateur sont également des éléments à prendre en compte lors de la mise en place de séances d'analyse sensorielle. En effet, de nombreux auteurs ont montré le rôle de l'expertise dans l'évaluation du produit (Arvisenet *et al.*, 2016; Berre *et al.*, 2010; Sáenz-Navajas *et al.*, 2015; Tempere *et al.*, 2016).

En plus de l'ensemble de ces variations interindividuelles, l'environnement généré autour de la séance de dégustation a son importance. Celui-ci doit être constant et contrôlé, et ce de manière à ce que les résultats ne s'en trouvent pas influencés. L'Agence Française de Normalisation a ainsi défini des conditions normalisées de température, d'hygrométrie, éclairage et isolation acoustique afin de minimiser les perturbations, mais également un isolement entre les panélistes pour garantir l'indépendance (AFNOR, 2010).

Le verre a également son importance dans la perception, notamment du fait de sa forme qui va générer des différences dans la composition de l'espace de tête et entraîner des perceptions qualitatives différentes. Il a ainsi été montré qu'un verre INAO entraînait une plus grande perception des caractères fruités que des verres de vin rouge vendus dans le commerce (Hirson *et al.*, 2012), mais également que la forme de l'ouverture du ballon du verre faisait fortement varier les notes perçues (Hummel *et al.*, 2003). L'agitation du verre entraîne elle aussi une modification de l'espace de tête (Russell *et al.*, 2005). Pour pallier à l'ensemble de ces possibles facteurs limitants, l'AFNOR a normalisé l'utilisation de verres INAO pour les analyses sensorielles officielles (AFNOR, 1977).

De nombreux autres facteurs ont leur importance, comme la fiche présentée, le nombre de panélistes composant le jury, le codage, le nombre et la présentation des échantillons.

III. LIBÉRATION DES COMPOSÉS D'ARÔMES ET INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES

La perception olfactive des composés d'arômes est fortement liée, entre autres, à leur capacité à passer de la phase liquide à la phase gazeuse pour atteindre ensuite l'épithélium olfactif, et donc ainsi leur affinité pour la matrice. Des facteurs, aussi bien thermodynamiques que cinétiques, contrôlent cette volatilisation (van Ruth and Roozen, 2010).

1. Transfert d'arôme entre une phase liquide et gazeuse

1.1. Répartition des composés odorants entre deux phases : expression du coefficient de partage

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, on peut définir, pour un composé et une température donnée, un coefficient de partage qui rend compte de la distribution de ce composé entre 2 phases non-miscibles. Ce coefficient permet d'expliquer les mécanismes qui régissent la libération d'un composé volatil de la matrice vers la phase gazeuse.

A température et pression données, un système composé d'une phase gazeuse et d'une phase liquide, n'échangeant pas avec l'extérieur et contenant un composé i peut être considéré comme sur la **Figure 10**.

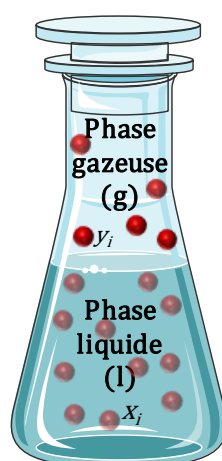


Figure 10: Système fermé de deux phases contenant un composé i .

x_i va représenter les fractions molaires du composé dans la phase liquide, tandis que y_i va lui représenter celle de la phase gazeuse. A partir de ces fractions molaires, on peut définir le

coefficient de partage d'un composé spécifique, par exemple i , entre la phase gazeuse et la phase liquide :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

Équation 1

1.2. Cas idéal

Si les deux phases se comportent comme un mélange idéal, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune interaction entre les composants au sein de la phase, la loi de Raoult peut s'appliquer (Poling *et al.*, 2001). La pression partielle du constituant i dans la phase gazeuse (p_i) sera alors égale à la pression de vapeur saturante à une température donnée de ce même composé ($P_i^0(T)$) multipliée par sa fraction molaire au sein de la matrice (x_i) :

$$p_i = x_i \times P_i^0(T)$$

Équation 2

La loi de Dalton énonce elle que si un gaz a un comportement idéal, la pression partielle d'un composé (p_i) va être le produit de la pression totale (P_T) par la fraction molaire du constituant, on peut écrire l'**Équation 3** :

$$p_i = P_T \times y_i$$

Équation 3

Du fait que le coefficient de partage d'un composé, par exemple i , entre la phase gazeuse et la phase liquide (K_{gl}) va correspondre au rapport des fractions molaires de ce même composé entre ces deux milieux, on peut écrire l'équation suivante :

$$K_{gl} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i/P_T}{p_i/P_i^0(T)} = \frac{P_i^0(T)}{P_T}$$

Équation 4

La pression de vapeur saturante d'un composé, ainsi que la pression totale dans la phase gazeuse sont donc les éléments conditionnant le coefficient de partage de ce composé.

Ce cas reste cependant idéal, et ne correspond pas forcément à la matrice retrouvée dans le cadre de notre étude qui est le vin où de nombreuses interactions vont entrer en jeu.

1.3. Cas général

Lorsque les composés au sein d'un système interagissent, la solution ne peut plus être considérée comme idéale, et devient réelle. La non-idéalité d'une solution est la conséquence du fait que les forces intermoléculaires entre les molécules de solvant (solvant-solvant) et entre les molécules de solvant et de soluté (solvant-soluté) sont inégales. Le degré de non-idéalité dépend donc de la composition de la solution. La loi de Raoult se trouve modifiée, avec l'ajout d'un paramètre qui est le coefficient d'activité du composé (γ_i) :

$$p_i = \gamma_i \times x_i \times P_i^0(T)$$

Équation 5

Ce coefficient d'activité, qui ne possède pas d'unité, est un « facteur de correction » qui tient compte du comportement non-idéal du solvant. Le coefficient de partage définit précédemment pour les solutions idéales (**Équation 4**) devient alors :

$$K_{gl} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \times P_i^0(T)}{P_T}$$

Équation 6

Lorsque les fractions molaires sont très faibles, inférieures à 10^{-4} , nous nous positionnons dans le cas des milieux dilués et le coefficient d'activité peut être considéré comme constant, et prend sa valeur maximale γ_i^∞ . Ce cas, défini par Alessi *et al.* en 1991 correspond à la dilution infinie, et correspond à la région « où l'addition d'une quantité infinitésimale d'un composé 1 ne modifie pas la thermodynamique du mélange, comme si le composé 2 ne voyait pas l'addition du composé 1 » (Alessi *et al.*, 1991). Ainsi, chacune des molécules odorantes au sein d'une matrice se comporteront indépendamment les unes des autres. L'**Équation 6** devient alors :

$$K_{gl} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^\infty \times P_i^0(T)}{P_T}$$

Équation 7

Dans les matrices alimentaires complexes, du fait de la complexité à quantifier les fractions molaires, le coefficient de partage peut être défini à partir des concentrations du composé i dans chacune des deux phases (Atlan, 2007; Morakul, 2011) :

$$k_i = \frac{C_i^{gaz}}{C_i^{matrice}}$$

Équation 8

avec k_i est le coefficient de partage entre la phase gazeuse et la matrice (coefficient adimensionnel) et C_i^{gaz} et $C_i^{matrice}$ sont les concentrations du composé i dans chacune des phases.

Dans un système biphasique, par exemple avec une phase liquide et une phase gazeuse, si la valeur du coefficient de partage gaz/matrice ($k_{g/m}$) pour un composé volatil est très largement supérieure à 1, la molécule se trouvera préférentiellement dans l'espace de tête. Au contraire, un $k_{g/m}$ largement inférieur à 1 indiquera que le composé volatil se trouvera en plus grande concentration dans la matrice.

2. Interactions entre la matrice et les molécules odorantes. Conséquences sur la perception

De nombreux facteurs peuvent influencer la volatilisation de composés de la matrice vers l'espace de tête comme par exemple la taille des molécules, la présence de certains groupes fonctionnels, leur polarité, leur hydrophobicité ou encore leur conformation moléculaire (Paravisini *et al.*, 2017; van Ruth and Roozen, 2010). Au-delà de ces facteurs, des interactions peuvent avoir lieu en solution et vont entraîner des changements de volatilité, notamment en raison de la présence de sucres, d'éthanol ou de composés phénoliques. Des changements de pH ou de température, peuvent eux aussi influencer la libération de composés volatils.

2.1. Effets de la présence d'éthanol

De nombreux travaux ont étudié les effets que peuvent générer l'éthanol sur la libération de composés volatils, et ce grâce à diverses méthodes.

De nombreux auteurs ont étudié les changements de concentrations ou d'abondance relative de composés d'arômes dans l'espace de tête en fonction de différentes variables environnementales. Une diminution significative de la présence de pyrazines dans la phase gazeuse a, par exemple, été observée en fonction de l'augmentation des teneurs en éthanol (0 à

20 %) grâce à une analyse par SPME-GC-MS (Hartmann *et al.*, 2002). Grâce à la même technique, une analyse d'alcools, d'acides, d'esters ou encore de norisoprénoides a été réalisée en solution modèle, et a mis en évidence, avec une augmentation des teneurs en éthanol de 11 à 14 %, une diminution significative d'au moins 20% de la présence de ces composés dans l'espace de tête, à l'exception du 3-méthylbutan-1-ol (Whiton and Zoecklein, 2000). De même, une diminution de la libération a été remarquée avec un accroissement des teneurs en éthanol de 0 à 18 % pour le nérolidol, le géraniol, la β - et la α -ionone (Câmara *et al.*, 2006).

Aznar *et al.* (2004) ont mesuré la répartition de plusieurs composés entre la phase liquide et la phase gazeuse en présence d'éthanol. Ils ont ainsi remarqué que le LogP représentant l'hydrophobicité d'un composé était un paramètre influençant grandement la libération des composés volatils dans l'espace de tête. Une corrélation a pu ainsi être mise en évidence entre la diminution de la présence des composés volatils dans l'espace de tête lors de l'ajout d'éthanol et le LogP des molécules, cet effet étant d'autant plus marqué que les molécules étaient hydrophiles (LogP < 3) (Aznar *et al.*, 2004).

Des auteurs ont également analysé les variations de coefficients d'activité et de partage de molécules volatiles en présence d'éthanol. Certains auteurs ont ainsi démontré une diminution allant de 30 à 35% du coefficient de partage de certains composés lors d'une augmentation de 0,5 à 8 % du taux d'éthanol dans un vin modèle (Villamor and Ross, 2013). Des changements dans la libération de l'hexanoate d'éthyle et du 3-méthylbutan-1-ol ont également été observés, avec une diminution de 30 à 70 % de la libération de ces composés lorsque les teneurs en éthanol augmentent de 10 et 20 % (Athès *et al.*, 2004). Une diminution des coefficients de partage de certains esters a de plus été mise en évidence entre 17 et 80 % d'éthanol dans de l'eau, alors qu'aucun changement n'a pu être observé à des teneurs inférieures à 17 % (Conner *et al.*, 1998). Une étude réalisée aussi bien en solution modèle que dans un vin rouge et un vin blanc a confirmé l'effet de « suppression » de l'éthanol sur la volatilisation de molécules odorantes (Robinson *et al.*, 2009). Il est suggéré que ces changements pouvaient provenir de modifications structurales au sein de la solution qui va entraîner des changements dans les interactions hydrophobes et une augmentation de la solubilité des esters (Conner *et al.*, 1998; Escalona *et al.*, 1999).

Ainsi, pour les composés décrits dans ces travaux, la présence d'éthanol au sein d'une solution génère une diminution de leur volatilité. Cet effet pourrait expliquer que l'ajout d'éthanol entraîne une diminution de la perception de ces molécules odorantes (Grosch, 2001; Lytra *et al.*, 2013, 2015).

2.2. Effets des polyphénols

Les composés phénoliques, composés responsables notamment de la couleur et de l'astringence des vins, sont impliqués dans de nombreuses réactions et voient leurs concentrations varier en fonction des pratiques œnologiques et de la composition de la baie de raisin.

Il a été montré par certaines études que la présence de catéchine conduisait à une diminution significative de la concentration en certaines molécules dans la phase gazeuse, et à une augmentation pour d'autres (Jung and Ebeler, 2003). Dufour et Bayonove ont montré que l'addition de tanins en milieu modèle entraînait divers effets sur la volatilité des composés d'arômes, en fonction des composés : celle-ci peut être augmentée, diminuée ou non affectée. Mitropoulou *et al.*, (2011) ont eux, montrés, dans des conditions assez analogues, que l'ajout de tanins pelliculaires entraînait une augmentation de la volatilité de certains esters et de composés hydrophiles.

Des analyses utilisant la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN H^1) ont permis de montrer qu'il existait des interactions moléculaires entre certains composés phénoliques, notamment la catéchine et l'épicatéchine, et des molécules volatiles (Dufour and Bayonove, 1999a). D'autres études, toujours grâce à l'application de RMN, ont mis en évidence que les interactions entre les composés volatils et les composés phénoliques pouvaient être dues à la présence de liaison π - π entre le cycle de composés galloylés (comme la catéchine) et le cycle aromatique des molécules volatiles, avec une stabilité augmentée par des liaisons hydrogènes (Jung *et al.*, 2000). De plus, les structures chimiques, aussi bien du composé phénolique que de la molécule volatile, influencent grandement la force de l'interaction. Par exemple, la vanilline aura plus d'affinité pour l'acide gallique que pour la naringine, notamment en raison de la conformation spatiale de chacune des molécules (Jung *et al.*, 2000).

Des études sensorielles et analytiques ont également permis de montrer que la diminution de volatilité pouvait être corrélée avec une diminution de la perception aromatique. En effet, Aronson et Ebeler ont mis en évidence que la naringine et l'acide gallique entraînaient une diminution de la perception de la 2-méthylpyrazine et du benzoate d'éthyle, elle-même corrélée à une diminution de la libération de ces deux dernières molécules dans l'espace de tête (Aronson and Ebeler, 2004). D'autres auteurs ont eux montré que l'addition de catéchine entraînait une diminution de la présence dans l'espace de tête de l'octanoate d'éthyle et une augmentation de son seuil de détection, tandis que l'acide gallique semble, lui, n'avoir aucun effet sur la perception et la volatilisation de certains esters (Lorrain *et al.*, 2013).

2.3. Effets des polysaccharides et des protéines

Les polysaccharides et les protéines retrouvés dans les vins sont issus des parois cellulaires des baies de raisin, mais également des levures réalisant la fermentation alcoolique (Ferreira *et al.*, 2001; Gil *et al.*, 2015). Certains auteurs ont ainsi étudié en milieu modèle les interactions pouvant avoir lieu entre des polysaccharides issus des parois cellulaires levuriennes, et ont montré que ceux-ci diminuent la volatilisation de plusieurs composés d'arômes, notamment ceux les plus hydrophobes (Lubbers *et al.*, 1994). Dufour et Bayonove ont également analysé en milieu modèle l'effet de polysaccharides riches en protéines isolés d'un vin rouge sur le coefficient d'activité de l'acétate d'isoamyle et l'hexanoate d'éthyle (Dufour and Bayonove, 1999b). Il a ainsi été mis en évidence qu'à des concentrations comprises entre 5 et 20 g/L ces polysaccharides n'avaient aucun impact sur la libération de molécules volatiles. Une étude plus récente a elle montré en solution modèle, que la majorité des composés volatils testés voyait leur libération augmenter dans l'espace de tête en présence de 1 et 3 g/L d'arabinoglucanes, tandis qu'à 3 g/L une réduction de la volatilité était observée avant que celle-ci n'augmente de nouveau à 5 g/L (Mitropoulou *et al.*, 2011). D'autres auteurs ont également mis en évidence le rôle de certaines protéines, comme la β -lactoglobuline, sur la rétention de composés d'arôme dans la matrice (Andriot *et al.*, 2000; Fabre *et al.*, 2002; Seuvre *et al.*, 2000).

Certains auteurs ont également réalisé en parallèle des analyses sensorielles, montrant une diminution de l'intensité de perception des molécules volatiles en présence de polysaccharides (Chalier *et al.*, 2007).

2.4. Autres paramètres impactant les coefficients de partage

Certains paramètres, propres à la matrice, vont eux aussi impacter le coefficient de partage des molécules volatiles, et donc leur volatilisation.

En augmentant l'agitation des molécules, l'élévation de la température va entraîner une élévation de la pression de vapeur saturante et ainsi un accroissement du coefficient de partage (Carelli *et al.*, 1991; Etre *et al.*, 1993; Jouquand *et al.*, 2004). Ainsi, suivant les composés, leurs coefficients de partage peuvent se voir multipliés par 2 ou 3 entre 60 et 80°C (Jouquand *et al.*, 2004). Ceci est principalement dû au fait que la pression de vapeur saturante (P^0 , **Équation 7**) va varier de façon exponentielle avec la température (Atlan, 2007; Poling *et al.*, 2001).

La concentration peut elle aussi jouer un rôle sur le coefficient de partage. Lorsqu'un composé volatil est présent à des teneurs comprises dans le domaine de la dilution infinie, la

concentration du composé ne jouera pas de rôle sur le coefficient de partage. En dehors de cette zone, le coefficient de partage d'une molécule augmentera avec sa concentration (Buck *et al.*, 2001).

Le pH de la matrice peut également jouer un rôle sur le coefficient de partage. En fonction du pH de la solution, la conformation des protéines peut être modifiée, permettant d'interagir avec des molécules volatiles. Ainsi, en présence de β -lactoglobuline, l'augmentation du pH va générer une augmentation de la rétention dans la matrice (Jouenne and Crouzet, 2000; Mao *et al.*, 2013; van Ruth and Villeneuve, 2002).

3. Méthodes de détermination des coefficients de partage

Les coefficients de partage sont dans la plupart des cas déterminés grâce à une analyse de l'espace de tête couplée à la chromatographie en phase gazeuse, appelée aussi *headspace gas-chromatography* (HS-GC). Ce terme est appliqué pour plusieurs techniques d'échantillonnage de la phase gazeuse et permet d'analyser des composés volatils transférés depuis la matrice (Kolb, 1999).

L'analyse *headspace* demande des méthodes de prélèvement particulières, où l'échantillon va être placé dans un vial, qui va lui-même être scellé et thermostaté. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint entre la matrice et l'espace de tête, une portion de ce dernier pourra être prélevée et analysée sur une colonne chromatographique.

L'analyse de l'espace de tête peut être faite de deux façons : de manière « statique », comme évoqué précédemment, ou de manière « dynamique » ou généralement un flux de gaz va « extraire » les composés volatils de la matrice.

3.1. Méthodes d'analyse dynamique de l'espace de tête

Ces méthodes sont toutes basées sur le principe de « dilution exponentielle », et permettent de mesurer le coefficient d'activité à dilution infinie, γ_i^∞ . Un volume de matrice avec une concentration connue en composés volatils est introduit dans un contenant lui aussi de volume connu. A l'intérieur de celui-ci un gaz est injecté et entraîne les composés volatils contenus dans la phase gazeuse, et est analysé par chromatographie en phase gazeuse (Jouenne et Crouzet, 2000). On obtient après cette analyse une surface de pic proportionnelle à la concentration dans la phase gazeuse.

Au cours des premières minutes d'analyse, la teneur en composés va augmenter, puis se stabiliser et enfin décroître de manière exponentielle dans la phase gazeuse. Lors de l'analyse par dilution exponentielle, la mesure du coefficient d'activité à dilution infinie va se réaliser lors de la décroissance exponentielle grâce au profil de concentration (Jouenne et Crouzet, 2000) :

$$\ln(A) = -\frac{Q}{R \times T} \times \frac{P_i^0(T)}{n} \gamma_i^\infty \times t + \ln(A_0)$$

Équation 9

avec A la surface du pic chromatographique à l'instant t , A_0 la surface de pic extrapolée au temps 0, t le temps depuis lequel la matrice a été introduite, Q le débit volumique du gaz vecteur, n le nombre de moles de solvant présentes dans la matrice, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température en Kelvin, et $P_i^0(T)$ la pression de vapeur saturante du composé i .

En accédant ainsi au coefficient d'activité à dilution infinie, on peut facilement retrouver le coefficient de partage grâce à la pression de vapeur saturante du composé pur (**Équation 7**). Cependant, cette méthode n'est pas envisageable dans les matrices complexes telles que le vin, ou lorsque plusieurs composés volatils sont en mélange du fait de la difficulté de suivre en simultané la décroissance exponentielle de plusieurs composés (Atlan, 2007). Il est par ailleurs nécessaire de connaître la pression de vapeur saturante du composé pur pour obtenir le coefficient de partage. C'est donc pour cela que les méthodes dites « statiques » sont généralement utilisées.

3.2. Méthodes statiques de l'analyse de l'espace de tête

3.2.1. Détermination du coefficient de partage avec étalonnage en phase liquide

a. *Liquid Calibration Static-Headspace (LC-SH)*

Cette méthode, consiste à mesurer les teneurs du composé à étudier dans la phase liquide et dans la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique (Buttery *et al*, 1969).

La concentration en composé dans la phase gazeuse est déduite grâce à un étalonnage externe liquide préalable, et l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Les teneurs dans la phase liquide vont être évaluées par une extraction liquide/liquide, et l'Équation 8 est ensuite appliquée pour évaluer le coefficient de partage. Cette méthode est en général préférée pour les molécules très peu volatiles (Pagès-Hélary, 2014).

Cette méthode peut cependant générer des erreurs du fait de l'utilisation de cet étalonnage, puisqu'il induit une analyse gazeuse pour l'échantillon alors que l'étalon sera lui présent dans la phase liquide. L'extraction liquide/liquide réalisée pour déterminer la concentration dans la phase gazeuse est elle aussi source de déviation, car pouvant être incomplète. De plus, les concentrations dans la phase liquide à l'équilibre sont très proches de la concentration initiale (Athès *et al.*, 2004; Morakul, 2011; Nahon *et al.*, 2000).

b. Vapour Phase Calibration (VPC)

Cette méthode est finalement assez voisine de la précédente, mais l'étalonnage se fait, ici, en phase gazeuse (Kolb *et al.*, 1992).

Le volume de matrice (V_m) contenant une quantité m_0 de composés volatils sont placés dans un contenant de volume total V_{tot} . La phase gazeuse présentera donc un volume V_g de :

$$V_g = V_{tot} - V_m$$

Équation 10

Une fois à l'équilibre, le coefficient de partage peut être défini comme un rapport de concentrations (en kg/m³) tel que :

$$k_i = \frac{C_g}{C_m} = \frac{m_g}{m_m} \times \frac{V_m}{V_g}$$

Équation 11

Avec la masse de composés présente dans la matrice m_m (en kg/m³) correspondant à :

$$m_m = m_0 - m_g$$

Équation 12

La surface du pic A obtenue par chromatographie sera alors proportionnelle à la concentration dans la phase gazeuse C_g du composé à la réponse près du détecteur (F). Cette réponse du détecteur peut être évaluée grâce à un étalonnage externe d'un échantillon de quantité connue du composé d'arôme dans le flacon (Atlan, 2007).

Le principal inconvénient de cette méthode provient surtout de la précision de l'étalonnage, ainsi que de la quantité de composés présente dans la phase gazeuse par rapport à la phase liquide et de l'exactitude de la mesure.

Une variante de cette méthode existe, et consiste à utiliser un produit pur comme étalon et de le placer à différentes conditions de températures de manière à faire le lien entre la pression de vapeur saturante et l'aire du pic chromatographique obtenue lors de l'analyse en chromatographie en phase gazeuse (Athès *et al.*, 2004; Whitehead and Sandler, 1999).

Le désavantage majeur de ces méthodes de détermination du coefficient de partage grâce à un étalonnage reste l'utilisation d'un étalon, aussi bien interne qu'externe, qui engendre des biais (Chaintreau *et al.*, 1995). C'est dans le but d'éviter ces déviations que des méthodes ne nécessitant pas d'étalonnage ont été développées.

3.2.2. Détermination du coefficient de partage sans étalonnage en phase liquide

a. Phase Ratio Variation (PRV)

La méthode PRV repose sur l'analyse de l'espace de tête d'un flacon clos où l'on fait varier le volume de phase liquide sans en faire varier la composition (Ettre *et al.*, 1993).

Chaque vial est ainsi aliquoté d'un volume V_m de matrice, contenant une concentration au temps zéro en composés d'arômes notée C_m^0 . A l'équilibre thermodynamique, les molécules présentes se sont réparties entre la phase gazeuse ($C_g V_g$) et la matrice ($C_m V_m$) :

$$C_m^0 \times V_m = C_m \times V_m + C_g \times V_g$$

Équation 13

L'aire de pic A obtenue grâce à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse est proportionnelle à la teneur du composé à analyser dans la phase gazeuse C_g , au facteur F de réponse du détecteur :

$$A = F \times C_g$$

Équation 14

Introduit par Ettre *et al.*, le paramètre β correspond au ratio de phases et représente, comme son nom l'indique, le ratio entre le volume de phase gazeuse et le volume de phase liquide :

$$\beta = \frac{V_g}{V_l}$$

Équation 15

En compilant l'Équation 13, l'Équation 14 et l'Équation 15, on peut définir l'aire du pic chromatographique comme étant l'Équation 16 suivante :

$$A = \frac{F \times C_m^0}{k_{gm}^{-1} \times \beta}$$

Équation 16

L'Équation 16 peut être réécrite de la manière suivante, comme proposé par Ettre *et al.* :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{F \times C_m^0} \times \beta + \frac{k_{gm}}{F \times C_m^0}$$

Équation 17

Les valeurs de F , C_m^0 et k_{gm} sont constantes au sein de l'Équation 17, où seul A et β varient. On peut donc redéfinir cette équation comme une équation linéaire que l'on peut schématiser sous la forme $y = ax + b$, avec $x = \beta$, $y = 1/A$, $a = 1/(F.C_m^0)$ et enfin $b = k_{gm}/(F.C_m^0)$.

k_{gm} est alors redéfini comme le rapport entre b et a ($k_{gm} = b/a$), que l'on peut retrouver en établissant une droite représentant $1/A$ en fonction de β .

Cette méthode permet de s'affranchir d'un étalonnage, de la connaissance de la pression de vapeur saturante ou bien du coefficient d'activité à dilution infinie. Comme les différences de teneurs en composés au sein de l'espace de tête varient peu avec le volume de matrice, l'appareillage doit rester assez puissant et avoir une bonne résolution. Un autre inconvénient de la méthode PRV repose sur la préparation des échantillons, puisque de faibles volumes sont introduits dans les vials, entre 50 et 2000 μL , nécessitant une mise en œuvre expérimentale rigoureuse (Atlan, 2007).

b. Equilibrium Partitioning In Closed Systems (EPICS)

Développée par Gossett en 1987, cette méthode, analogue à la méthode PRV, consiste à mesurer une aire de pic chromatographique en faisant varier le volume de phase liquide entre deux vials mais en gardant une quantité constante en composés volatils dans la matrice.

Le coefficient de partage est ensuite calculé grâce à la formule suivante (Gossett, 1987; Patel *et al.*, 2017) :

$$k_i = \frac{V_{L2} - (R \times V_{L1})}{(R \times V_{G1}) - V_{G2}}$$

Équation 18

avec k_i le coefficient de partage, V_{L1} et V_{L2} les volumes de phases liquides dans le vial 1 et le vial 2, et R le ratio entre les aires de pics chromatographiques de l'espace de tête des vials 1 et 2.

Cette méthode est rapide, ne nécessitant pas d'étalonnage, et est adaptée pour des composés très volatils. Cependant, la nécessité d'avoir des teneurs constantes dans l'ensemble des échantillons peut être problématique dans leurs préparations, notamment pour les moins solubles et les plus concentrés d'entre eux.

PARTIE II – MATÉRIELS ET MÉTHODES

I. ÉVALUATIONS SENSORIELLES

1. Produits de référence

37 produits commerciaux de grande pureté ont été utilisés afin d'étudier leur potentiel impact sensoriel sur la perception de l'arôme fruité des vins rouges :

- 5 alcools supérieurs : le 2-méthylbutan-1-ol, le 3-méthylbutan-1-ol, le 2-méthylpropan-1-ol, le propan-1-ol, le butan-1-ol provenant de chez Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France).
- 13 esters éthyliques et acétates : le propanoate d'éthyle, le 2-méthylpropanoate d'éthyle, le butanoate d'éthyle, le 2-méthylbutanoate d'éthyle, le 3-méthylbutanoate d'éthyle, l'hexanoate d'éthyle, l'octanoate d'éthyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, l'acétate de 2-méthylpropyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'hexyle provenant de chez Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). L'acétate de 3-méthylbutyle a été obtenu auprès de VWR Prolabo (Fontenay-sous-Bois, France). Le mélange racémique des énantiomères du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle a été acquis auprès de TCI Europe (Zwijndrecht, Belgium) alors que les formes (R) et (S) ont été spécifiquement synthétisées par Hangzhou Imaginechem Co., Ltd (Hangzhou, China).
- 4 molécules issues du métabolisme de microorganismes du vin : le diacétyl (butan-2,3-dione), l'acétoïne (3-hydroxy-2-butanone), l'acide acétique et la γ -butyrolactone (dihydro-2(3H)-furanone) ont été fournis par Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France).
- Le sulfure de diméthyle ((méthylsulfanyl)méthane) a été fourni par Sigma-Aldrich.
- 14 composés issus du bois de chêne : furfural (2-furaldéhyde), 5-méthylfurfural (5-méthyl-2-furaldéhyde), 2-furylméthanol, 2-furanéméthanethiol (2-furylméthanethiol), 5-hydroxyméthylfurfural (5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde), 3-méthyl-4-octanolide ou whisky lactone (mélange racémique cis/trans), *trans*-3-méthyl-4-octanolide (mélange racémique (3S,4R)/(3R,4S)), synringaldéhyde (4-hydroxy-3,5-diméthoxybenzaldéhyde), coniféraldéhyde ((2E)-3-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)acryaldéhyde), vanilline (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde), acétovanillone (1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)éthanone), alcool vanillique (4-(hydroxyméthyl)-2-méthoxyphénol), eugénole (4-allyl-2-méthoxyphénol), gaiacol (2-méthoxyphénol), 4-méthylgaiacol (2-méthoxy-4-méthylphénol) ont été fournies par Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). La *cis*-3-méthyl-4-octanolide (mélange racémique (3S,4S)/(3R,4R)) a été fournie par Galchimia (O Pino, Espagne).

Le dichlorométhane (analytical grade) a été fourni par VWR (Fontenay-sous-bois, France). L'éthanol (analytical grade, 99,97%) et le sulfate de sodium (99%) ont été fournis par Scharlau Chemie S.A (Barcelone, Espagne). La résine LiChrolut EN a été obtenue auprès de Merck (Darmstadt, Allemagne).

2. Matrices et reconstitutions aromatiques

2.1. Matrices utilisées pour l'étude des reconstitutions aromatiques

La solution hydroalcoolique (SH) est constituée de 5 g/L d'acide tartrique, d'éthanol absolu et d'eau distillée de façon à atteindre un TAV de 12% vol et ajustée à un pH de 3,5 avec de la soude.

La méthode de désaromatisation utilisée reprend les conditions décrites par Lytra *et al.* (2012). Le vin désaromatisé (VRD) a été préparé à partir d'un vin rouge (Vieux Carion, Merlot). Dans un premier temps, le vin a été évaporé au tiers au rotavapor puis de l'eau distillée et de l'éthanol absolu bi-distillé ont été ajoutés de façon à atteindre un TAV de 12% vol et un volume identique au volume du vin initialement mis en œuvre. La solution ainsi obtenue a été complétée à hauteur de 5 g/L en résine LiChrolut EN (40-120 μm) puis agitée pendant 12 heures. A l'issue, elle a été filtrée deux fois. Ainsi, un vin désaromatisé présentant un arôme particulièrement neutre et totalement exempt des composés volatils objets de nos travaux a pu être obtenu.

Un vin rouge (VR) *Vieux Carion* (Vieux Carion, Merlot) a également été utilisé pour l'étude des différentes reconstitutions aromatiques.

2.2. Reconstitutions aromatiques mises en œuvre

Différentes reconstitutions aromatiques ont été réalisées dans les différentes matrices présentées précédemment.

La reconstitution aromatique fruitée (RAF) est un mélange de 13 esters aux concentrations moyennes retrouvées dans les vins rouges (**Tableau 1**) (Lytra, 2012 ; Lytra *et al.*, 2013).

Tableau 1 : Concentrations en esters dans RAF (en µg/L) (Lytra *et al.*, 2013).

C ₃ C ₂	C ₄ C ₂	C ₆ C ₂	C ₈ C ₂	2MeC ₃ C ₂	(2S)-2MeC ₄ C ₂	(2S)- et (2R)- 2OH4MeC ₅ C ₂ (95/5, m/m)	C ₂ C ₄	C ₂ C ₆	C ₂ iC ₄	C ₂ iC ₅	3OHC ₄ C ₂	3MeC ₄ C ₂
150	200	200	200	250	50	400	10	2	50	250	300	50

C₃C₂, propanoate d'éthyle; C₄C₂, butanoate d'éthyle; C₆C₂, hexanoate d'éthyle; C₈C₂, octanoate d'éthyle; 2MeC₃C₂, 2-methylpropanoate d'éthyle; (2S)-2MeC₄C₂, (2S)-2-methylbutanoate d'éthyle; (2S)- and (2R)-2OH4MeC₅C₂, (2S)- et (2R)-2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle; C₂C₄, acétate de butyle; C₂C₆, acétate d'hexyle; C₂iC₄, acétate de 2-méthylpropyle; C₂iC₅, acétate de 3-méthylbutyle; 3OHC₄C₂, 3-hydroxybutanoate d'éthyle; 3MeC₄C₂, 3-méthylbutanoate d'éthyle.

A partir de cette RAF, des mélanges complexes d'odeurs ont été élaborés.

Nous nous sommes aussi penchés sur 6 reconstitutions aromatiques :

- La reconstitution aromatique 1 (RA1) au sein de laquelle 5 alcools supérieurs ont été ajoutés à des concentrations basses moyennes et hautes retrouvées dans les vins rouges (**Tableau 2**) ;

Tableau 2 : Concentrations basses, moyennes et hautes en alcools supérieurs (en mg/L).

	2MB	3MB	2MP	P	B
Concentration basse	60	200	50	15	1,3
Concentration moyenne	85	290	80	20	2
Concentration haute	100	350	115	40	2,7

2MB, 2-méthylbutan-1-ol; 3MB, 3-méthylbutan-1-ol; 2MP, 2-méthylpropan-1-ol; P, propan-1-ol; B, butan-1-ol.

- La reconstitution aromatique 2 (RA2), où 4 composés issus du métabolisme de microorganismes du vin ont été supplémentés : 4 mg/L de diacétyle, 3,2 mg/L d'acétoïne, 25 mg/L d'acide acétique et 8,5 mg/L de γ-butyrolactone (Lytra *et al.*, 2012) ;
- La reconstitution aromatique 3 (RA3), où 5, 10, 50 ou 70 µg/L de sulfure de diméthyle (DMS) ont été ajoutés (Lytra *et al.*, 2014) ;
- La reconstitution aromatique 4 (RA4) dans laquelle le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle a été omis de la RAF ;
- La reconstitution aromatique 5 (RA5) où le 3-hydroxybutanoate d'éthyle a été omis de la RAF ;

- La reconstitution aromatique 6 (RA6) correspond à une simulation de l'usage de 3 chauffeuses de barriques différentes (légère, moyenne et forte) et ce grâce à des ajouts de 14 composés issus de 4 familles chimiques du bois de chêne à différentes concentrations (**Tableau 3**). Les concentrations en composés ajoutés pour représenter chacune des chauffeuses ont été établies grâce à des données bibliographiques (Cerdán *et al.*, 2002; Chatonnet, 1991; Chatonnet *et al.*, 1992; Escudero *et al.*, 2007; Ferreira *et al.*, 2000; Garde-Cerdán and Ancín-Azpilicueta, 2006; Lopez *et al.*, 2002; Picard, 2015; Spillman *et al.*, 1998), ainsi qu'à des dosages effectués sur 110 vins au sein de notre laboratoire. Les teneurs ont finalement été affinées par des dégustations. L'alcool vanillique ainsi que l'acétovanillone ont été placés dans la famille des aldéhydes phénols malgré qu'ils soient respectivement un alcool et une cétone du fait de leur analogie d'odeur.

Tableau 3 : Concentrations en composés issus du bois de chêne pour représenter les différentes chauffeuses (en µg/L).

	Dérivés du Furfural					Lactone	Aldéhydes Phénols					Phénols		
	F	5MeF	FOH	FMT	5OHMeF	WL	Sy	Co	V	AcV	VOH	E	G	4MeG
Chauffe légère	500	50	3460	0,005	5	200	250	41,5	100	95	22	15	4	5
Chauffe moyenne	1330	250	3460	0,01	11	200	490	41,5	195	95	22	15	8	9
Chauffe forte	2000	150	3460	0,02	11	100	1000	41,5	350	95	22	15	15	15

F, Furfural; 5MeF, 5-méthylfurfural; FOH, 2-Furylméthanol; FMT, 2-Furaneméthanethiol; 5OHMeF, 5-Hydroxyméthylfurfural; WL, Whisky lactone (51/49, cis/trans); Sy, Synrigaldéhyde; Co, Coniféraldéhyde; V, Vanilline; AcV, Acétovanillone; VOH, alcool vanillique; E, Eugénol; G, Gaïacol; 4MeG, 4-méthylgaïacol.

3. Analyses sensorielles : conditions et paramètres

3.1. Panels

Au cours de ce travail, différents panels ont été utilisés.

Le **panel 1** était constitué de 18 juges, 6 hommes et 12 femmes, âgés de $30,9 \pm 7,7$ ans (moyenne \pm écart-type)

Le **panel 2** était constitué de 16 juges, 5 hommes et 11 femmes, âgés de $30,4 \pm 6,7$ ans (moyenne \pm écart-type).

Le **panel 3** était constitué de 21 juges, 8 hommes et 13 femmes, âgés de $27,7 \pm 4,5$ ans (moyenne \pm écart-type).

Le **panel 4** était constitué de 21 juges, 7 hommes et 14 femmes, âgés de $28,4 \pm 5,1$ ans (moyenne \pm écart-type)

Le **panel 5** était constitué de 27 juges, 8 hommes et 19 femmes, âgés de $28,4 \pm 6,7$ ans (moyenne \pm écart-type)

Le **panel 6** était constitué de 21 juges, 5 hommes et 16 femmes, âgés de $26,7 \pm 5,8$ ans (moyenne \pm écart-type)

L'ensemble de ces dégustateurs sont membres de différents laboratoires de recherche de l'ISVV, et sont œnologues, chercheurs, ou étudiants en œnologie, recrutés selon leur motivation et leur disponibilité pour participer à l'étude. Ces juges possèdent une expérience de la dégustation à but scientifique. Ce panel peut donc être considéré comme expérimenté.

3.2. Environnement

Les épreuves d'analyses sensorielles ont été effectuées dans les salles de dégustation des laboratoires de recherche de l'ISVV. Les salles sont conçues de manière à permettre des conditions constantes, contrôlées et offrant un minimum de distractions (isolation phonique, température constante et régulée, hygrométrie contrôlée, limitation des odeurs...) selon la norme ISO 8589 (AFNOR, 2010). Les postes sont individualisés de manière à éviter aux sujets de communiquer, permettant de fournir des appréciations personnelles et indépendantes. Des fiches de dégustation sont remises systématiquement au jury.

3.3. Verres

3.3.1. Verres INAO

Les dégustations ont été réalisées dans des verres opaques (noirs), codés par un nombre aléatoire à trois chiffres correspondant à la norme ISO 3591 (AFNOR, 1977). 50 mL de solution sont versés par verre, puis ces derniers sont recouverts par une boîte de Pétri.

3.3.2. Verres à double compartiment

Des verres à double compartiment ont également été utilisés pour effectuer des analyses sensorielles. Ceux-ci ont été réalisés à partir de verres INAO (AFNOR, 1977) par un verrier (Atelier Prémont, Bordeaux) par séparation dans un premier temps du pied et du ballon du verre. Le ballon a ensuite été coupé en 2 parties identiques et une plaque en verre fixée à l'aide d'un polymère (Rubson FT101, Henkel). Le verre est ensuite remonté, les différents éléments étant fixés entre eux à l'aide du même polymère que précédemment.

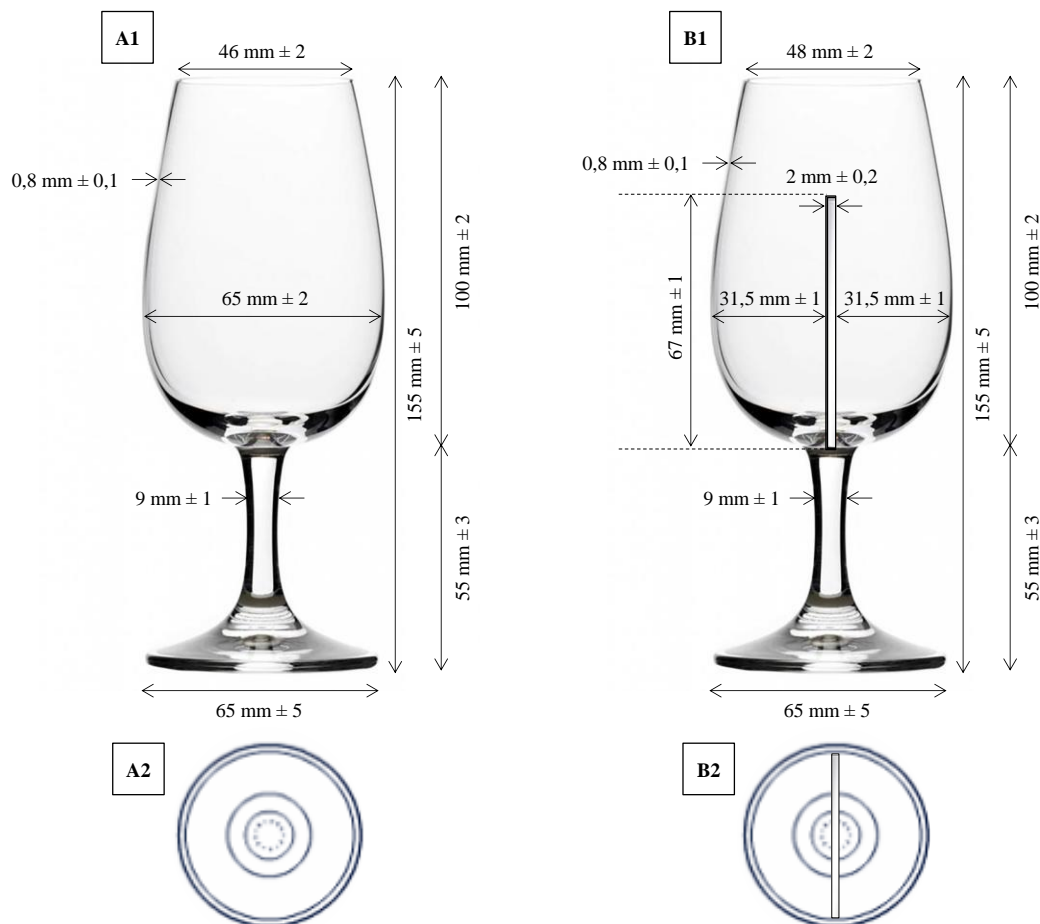


Figure 11 : Représentation des verres utilisés pour l'analyse sensorielle. Coupes frontale (A1) et transverse (A2) d'un verre INAO, et coupe frontale (B1) et transverse (B2) du verre à double compartiment développé.

La **Figure 11** représente le nouveau verre ainsi créé en comparaison d'un verre INAO classique.

Dans la suite de ce manuscrit, pour une plus grande clarté, le verre à double compartiment sera appelé « verre double ».

Pour les analyses sensorielles, les verres doubles sont recouverts de papier aluminium afin que le panel n'ait pas connaissance de ce qu'il se trouve confronté à ceux-ci. Les verres doubles sont codés par un nombre aléatoire à trois chiffres correspondant à la norme ISO 3591 (AFNOR, 1977). 25 mL de solution sont versés dans chacun des compartiments du verre double, puis ces derniers sont recouverts par une boîte de Pétri.

Afin qu'aucun transfert de solution n'ai lieu entre les 2 compartiments, des consignes spécifiques ont été fournies au panel de dégustateurs ; il leur a ainsi été demandé de ne pas agiter, ainsi que de ne pas déplacer les verres doubles se trouvant devant eux sur chaque poste.

4. Les épreuves

4.1. Tests discriminatifs

4.1.1. Tests triangulaires en verre INAO

Pour chaque test triangulaire, trois échantillons de 50 mL ont été présentés de manière codée aux sujets (AFNOR, 2007). Deux échantillons étaient identiques et le troisième différent, le sujet devait repérer l'échantillon différent. Chaque juge devait cocher l'échantillon qu'il percevait comme différent et donner une réponse, même s'il n'en était pas certain. La composition et l'ordre de présentation des échantillons de chaque triade étaient équilibrés sur le jury. Six présentations étaient possibles suivant la nature du produit répété (A ou B) et la position de l'échantillon unique : AAB, ABA, BAA (poste 1), BBA, BAB, ABB (poste 2).

L'interprétation statistique repose sur un test d'hypothèse. L'hypothèse choisie (H_0) a priori postule l'identité entre les différents échantillons utilisés chaque fois. L'utilisation de la loi binomiale permet de déterminer la probabilité d'obtenir le résultat de l'expérience sous cette hypothèse nulle. Afin de faciliter l'analyse des réponses, une table est disponible dans la littérature. Elle fournit pour un nombre de réponses totales et un risque donné (5, 1 ou 0,1 %), le nombre de réponses justes nécessaires pour conclure à une différence significative entre les échantillons présentés, et donc le rejet ou non de H_0 (**Annexe 1**).

En **Annexe 2** est présentée une fiche de dégustation type proposée au panel pour un test triangulaire.

a. Alcools supérieurs

Les **Tableaux 4, 5 et 6** présentent les divers tests triangulaires réalisés pour l'étude de l'impact des alcools supérieurs. Pour chaque alcool supérieur, l'ajout de chaque composé seul ou en mélange (aux teneurs moyennes retrouvées dans les vins) dans la RAF a été évalué par le panel 1 (**Tableau 4, tests 1 à 6**).

Tableau 4 : Composition des échantillons d'alcools supérieurs comparés à la RAF lors de tests triangulaires.

	RAF	2MB	3MB	2MP	P	B
Reconstitution fruitée	x	-	-	-	-	-
Test 1	x	x	-	-	-	-
Test 2	x	-	x	-	-	-
Test 3	x	-	-	x	-	-
Test 4	x	-	-	-	x	-
Test 5	x	-	-	-	-	x
Test 6	x	x	x	x	x	x

x: composé présent; -: composé omis ; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; 2MB : 2-méthylbutan-1-ol ; 3MB : 3-méthylbutan-1-ol ; 2MP : 2-méthylpropan-1-ol ; P : propan-1-ol ; B : butan-1-ol.

Ensuite, l'odeur d'une solution hydroalcoolique contenant individuellement chaque alcool aux teneurs moyennes a été comparée à celle de la solution hydroalcoolique par le panel 1 (**Tableau 5, tests 7 à 11**)

Tableau 5 : Composition des échantillons d'alcools supérieurs comparés à la SH lors de tests triangulaires.

	RAF	2MB	3MB	2MP	P	B
Solution hydroalcoolique	-	-	-	-	-	-
Test 7	-	x	-	-	-	-
Test 8	-	-	x	-	-	-
Test 9	-	-	-	x	-	-
Test 10	-	-	-	-	x	-
Test 11	-	-	-	-	-	x

x: composé présent; -: composé omis ; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; 2MB : 2-méthylbutan-1-ol ; 3MB : 3-méthylbutan-1-ol ; 2MP : 2-méthylpropan-1-ol ; P : propan-1-ol ; B : butan-1-ol.

Enfin les omissions des alcools supérieurs, seuls ou en mélange, de la reconstitution complète ont été évaluées (**Tableau 6**, *tests 12 à 41*). L'ensemble de ces tests ont été réalisés par le panel 1 en duplicata.

Tableau 6 : Composition des échantillons d'alcools supérieurs présentés lors des tests d'omission.

		RAF	2MB	3MB	2MP	P	B
	Reconstitution complète	x	x	x	x	x	x
Omission de 1 composé	Test 12	x	-	x	x	x	x
	Test 13	x	x	-	x	x	x
	Test 14	x	x	x	-	x	x
	Test 15	x	x	x	x	-	x
	Test 16	x	x	x	x	x	-
Omission de 2 composés	Test 17	x	-	-	x	x	x
	Test 18	x	-	x	-	x	x
	Test 19	x	-	x	x	-	x
	Test 20	x	-	x	x	x	-
	Test 21	x	x	-	-	x	x
	Test 22	x	x	-	x	-	x
	Test 23	x	x	-	x	x	-
	Test 24	x	x	x	-	-	x
	Test 25	x	x	x	-	x	-
Test 26	x	x	x	x	-	-	
Omission de 3 composés	Test 27	x	-	-	-	x	x
	Test 28	x	-	-	x	-	x
	Test 29	x	-	-	x	x	-
	Test 30	x	-	x	-	-	x
	Test 31	x	-	x	-	x	-
	Test 32	x	-	x	x	-	-
	Test 33	x	x	-	-	-	x
	Test 34	x	x	-	-	x	-
	Test 35	x	x	-	x	-	-
	Test 36	x	x	x	-	-	-
Omission de 4 composés	Test 37	x	x	-	-	-	-
	Test 38	x	-	x	-	-	-
	Test 39	x	-	-	x	-	-
	Test 40	x	-	-	-	x	-
	Test 41	x	-	-	-	-	x

x: composé présent; -: composé omis ; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; 2MB : 2-méthylbutan-1-ol ; 3MB : 3-méthylbutan-1-ol ; 2MP : 2-méthylpropan-1-ol ; P : propan-1-ol ; B : butan-1-ol.

b. Composés issus du bois de chêne

Les **Tableaux 7 à 13** présentent les divers tests triangulaires réalisés par le panel 4. Pour chaque composé issu du bois de chêne, l'ajout individuel de chacune des 15 molécules (aux teneurs représentant une chauffe moyenne retrouvées dans les vins) dans la RAF (**Tableau 7, tests 1 à 15**) ou bien dans solution hydroalcoolique (**Tableau 8, tests 16 à 30**) a été évalué.

Tableau 7 : Composition des échantillons de composés issus du bois de chêne comparés à la RAF lors des tests triangulaires.

		RAF	F	5MeF	FOH	FMT	5OHMeF	Sy	Co	V	AcV	VOH	E	G	4MeG	Cis-WL	Trans-WL
	RAF	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dérivés du furfural	Test 1	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 2	x	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 3	x	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 4	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 5	x	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aldéhydes phénols	Test 6	x	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 7	x	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 8	x	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-
	Test 9	x	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-
	Test 10	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-
Phénols	Test 11	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-
	Test 12	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-
	Test 13	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-
Lactones	Test 14	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-
	Test 15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x

x: composé présent; -: composé omis; RAF: reconstitution aromatique fruitée; F, Furfural; 5MeF, 5-méthylfurfural; FOH, 2-Furylméthanol; FMT, 2-Furanéméthanethiol; 5OHMeF, 5-Hydroxyméthylfurfural; *cis*-WL, *cis*-Whisky lactone (50/50, (4S,5S)/(4R,5R)); *trans*-WL, *trans*-Whisky lactone (50/50, (4S,5R)/(4R,5S)); Sy, Synrigaldéhyde; Co, Coniféraldéhyde; V, Vanilline; AcV, Acétovanillone; VOH, alcool vanillique; E, Eugénol; G, Gaïacol; 4MeG, 4-méthylgaïacol.

Tableau 8 : Composition des échantillons de composés issus du bois de chêne comparés à la SH lors des tests triangulaires.

		RAF	F	5MeF	FOH	FMT	5OHMeF	Sy	Co	V	AcV	VOH	E	G	4MeG	Cis-WL	Trans-WL
	Solution hydroalcoolique	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dérivés du furfural	Test 16	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 17	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 18	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 19	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 20	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aldéhydes phénols	Test 21	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 22	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-
	Test 23	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-
	Test 24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-
	Test 25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-
Phénols	Test 26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-
	Test 27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-
	Test 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-
Lactones	Test 29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-
	Test 30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x

x: composé présent; -: composé omis; RAF: reconstitution aromatique fruitée; F, Furfural; 5MeF, 5-méthylfurfural; FOH, 2-Furylméthanol; FMT, 2-Furaneméthanethiol; 5OHMeF, 5-Hydroxyméthylfurfural; *cis*-WL, *cis*-Whisky lactone (50/50, (4S,5R)/(4R,5R)); *trans*-WL, *trans*-Whisky lactone (50/50, (4S,5R)/(4R,5S)); Sy, Synrigaldéhyde; Co, Coniféraldéhyde; V, Vanilline; AcV, Acétovanillone; VOH, alcool vanillique; E, Eugénoïl; G, Gaïacol; 4MeG, 4-méthylgaïacol.

Pour chaque molécule volatile issue du bois de chêne, l'omission de chacune des quatre familles, séparément ou en mélange, aux teneurs représentant une chauffe moyenne retrouvées dans les vins dans la reconstitution contenant à la fois la RAF ainsi que l'ensemble des familles de composés a été réalisée (**Tableau 9, tests 31 à 44**).

Tableau 9 : Composition des échantillons présentés pour évaluer l'omission d'une ou plusieurs familles de composés issus du bois de chêne.

	RAF	Dérivés du furfural	Lactones	Aldéhydes phénols	Phénols
Reconstitution complète	x	x	x	x	x
Omission d'une famille	Test 31	x	-	x	x
	Test 32	x	x	-	x
	Test 33	x	x	x	-
	Test 34	x	x	x	x
Omission de deux familles	Test 35	x	-	-	x
	Test 36	x	-	x	-
	Test 37	x	-	x	x
	Test 38	x	x	-	-
	Test 39	x	x	-	x
	Test 40	x	x	x	-
Omission de trois familles	Test 41	x	x	-	-
	Test 42	x	-	x	-
	Test 43	x	-	-	x
	Test 44	x	-	-	-

x: famille présente; -: famille omise ; RAF : reconstitution aromatique fruitée.

Ensuite, l'effet de l'omission au sein d'une même famille de chacun de ses composés de celle-ci, seuls ou en mélange, a été évaluée par le panel 4 à la RAF supplémentée avec les mêmes molécules composant cette famille aux teneurs représentatives d'une chauffe moyenne (**Tableau 10**, tests 45 à 74 pour la famille des dérivés du furfural, **Tableau 11**, tests 75 à 104 pour les aldéhydes phénols, **Tableau 12**, tests 106 et 106 pour les diastéréoisomères de la whisky lactone, et **Tableau 13**, tests 107 à 112 pour les phénols).

Tableau 10 : Composition des échantillons présentés pour évaluer l'omission d'un ou de plusieurs composés de la famille des dérivés du furfural.

		RAF	F	5MeF	FOH	2FMT	5OHMeF
	Reconstitution complète	x	x	x	x	x	x
Omission d'un composé	Test 45	x	-	x	x	x	x
	Test 46	x	x	-	x	x	x
	Test 47	x	x	x	-	x	x
	Test 48	x	x	x	x	-	x
	Test 49	x	x	x	x	x	-
Omission de deux composés	Test 50	x	-	-	x	x	x
	Test 51	x	-	x	-	x	x
	Test 52	x	-	x	x	-	x
	Test 53	x	-	x	x	x	-
	Test 54	x	x	-	-	x	x
	Test 55	x	x	-	x	-	x
	Test 56	x	x	-	x	x	-
	Test 57	x	x	x	-	-	x
	Test 58	x	x	x	-	x	-
	Test 59	x	x	x	x	-	-
Omission de trois composés	Test 60	x	-	-	-	x	x
	Test 61	x	-	-	x	-	x
	Test 62	x	-	-	x	x	-
	Test 63	x	-	x	-	-	x
	Test 64	x	-	x	-	x	-
	Test 65	x	-	x	x	-	-
	Test 66	x	x	-	-	-	x
	Test 67	x	x	-	-	x	-
	Test 68	x	x	-	x	-	-
	Test 69	x	x	x	-	-	-
Omission de quatre composés	Test 70	x	-	-	-	-	x
	Test 71	x	-	-	-	x	-
	Test 72	x	-	-	x	-	-
	Test 73	x	-	x	-	-	-
	Test 74	x	x	-	-	-	-

x: composé présent; -: composé omis; RAF: reconstitution aromatique fruitée; F, Furfural; 5MeF, 5-méthylfurfural; FOH, 2-Furylméthanol; FMT, 2-Furanéméthanethiol; 5OHMeF, 5-Hydroxyméthylfurfural.

Tableau 11 : Composition des échantillons présentés pour évaluer l'omission d'un ou de plusieurs composés de la famille des aldéhydes phénols.

		RAF	Sy	Co	V	AcV	VOH
	Reconstitution complète	x	x	x	x	x	x
Omission d'un composé	Test 75	x	0	x	x	x	x
	Test 76	x	x	0	x	x	x
	Test 77	x	x	x	0	x	x
	Test 78	x	x	x	x	0	x
	Test 79	x	x	x	x	x	0
Omission de deux composés	Test 80	x	0	0	x	x	x
	Test 81	x	0	x	0	x	x
	Test 82	x	0	x	x	0	x
	Test 83	x	0	x	x	x	0
	Test 84	x	x	0	0	x	x
	Test 85	x	x	0	x	0	x
	Test 86	x	x	0	x	x	0
	Test 87	x	x	x	0	0	x
	Test 88	x	x	x	0	x	0
Test 89	x	x	x	x	0	0	
Omission de trois composés	Test 90	x	0	0	0	x	x
	Test 91	x	0	0	x	0	x
	Test 92	x	0	0	x	x	0
	Test 93	x	0	x	0	0	x
	Test 94	x	0	x	0	x	0
	Test 95	x	0	x	x	0	0
	Test 96	x	x	0	0	0	x
	Test 97	x	x	0	0	x	0
	Test 98	x	x	0	x	0	0
	Test 99	x	x	x	0	0	0
Omission de quatre composés	Test 100	x	0	0	0	0	x
	Test 101	x	0	0	0	x	0
	Test 102	x	0	0	x	0	0
	Test 103	x	0	x	0	0	0
	Test 104	x	x	0	0	0	0

x: composé présent; -: composé omis; RAF: reconstitution aromatique fruitée; Sy: syringaldéhyde; Co: coniféraldéhyde; V: vanilline; AcV: acétovanillone; VOH: alcool vanillique.

Tableau 12 : Composition des échantillons présentés pour évaluer l'omission de la *cis*- ou de la *trans*-whisky lactone.

	RAF	<i>cis</i> -WL	<i>trans</i> -WL
Reconstitution complète	x	x	x
Test 105	x	-	x
Test 106	x	x	-

x: composé présent; -: composé omis; *cis*-WL, *cis*-Whisky lactone (50/50, (4S,5S)/(4R,5R)); *trans*-WL, *trans*-Whisky lactone à (50/50, (4S,5R)/(4R,5S)).

Tableau 13 : Composition des échantillons présentés pour évaluer l'omission d'un ou de plusieurs composés de la famille des phénols.

	13 esters	E	G	4MeG
Reconstitution complète	x	x	x	x
Omission d'un composé	Test 107	x	o	x
	Test 108	x	x	o
	Test 109	x	x	x
Omission de deux composés	Test 110	x	o	o
	Test 111	x	o	x
	Test 112	x	x	o

x: composé présent; -: composé omis; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; E, Eugénol; G, Gaïacol; 4MeG, 4-méthylgaïacol.

4.1.2. Réalisation de tests triangulaires dans les verres doubles

Pour chaque test triangulaire, trois échantillons de 2 fois 25 mL ont été présentés de manière codée aux sujets (25 mL dans chacun des compartiments du verre double) (NF EN ISO 4120, 2007). La présentation des échantillons ainsi que l'interprétation statistique est effectuée de manière identique à celle présentée dans la partie « *Tests triangulaires en verre INAO* » (1.4.1.1., p.60).

L'impact de la mise en solution de deux mélanges d'odeurs sur la perception quantitative a été étudié par le panel 6 grâce à des tests triangulaires au sein des verres doubles. Il a ainsi été comparé un verre double où, dans chacun des compartiments, soit les molécules issues du métabolisme de microorganismes du vin (**Tableau 14**, *test VD2*), du DMS (**Tableau 14**, *tests VD3 à VD6*), ou bien des esters hydroxylés (**Tableau 14**, *tests VD7 et VD8*) étaient mis en mélange ensemble ou séparément à la RAF.

Tableau 14 : Echantillons comparés lors des tests triangulaires effectués en verres doubles.

Echantillons comparés				
Modalité 1			Modalité 2	
	Compartment 1	Compartment 2	Compartment 1	Compartment 2
Test VD2	A + D + GBL + Ac	RAF	A + D + GBL + Ac + RAF	A + D + GBL + Ac + RAF
Test VD3	5 µg/L DMS	RAF	5 µg/L DMS + RAF	5 µg/L DMS + RAF
Test VD4	10 µg/L DMS	RAF	10 µg/L DMS + RAF	10 µg/L DMS + RAF
Test VD5	50 µg/L DMS	RAF	50 µg/L DMS + RAF	50 µg/L DMS + RAF
Test VD6	70 µg/L DMS	RAF	70 µg/L DMS + RAF	70 µg/L DMS + RAF
Test VD7	2OH2MeC ₅ C ₂	RAF - 2OH2MeC ₅ C ₂	RAF	RAF
Test VD8	3OHC ₄ C ₂	RAF - 3OHC ₄ C ₂	RAF	RAF

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; A: acétoïne; D: diacétyle; GBL: γ -butyrolactone; Ac: acide acétique; DMS: sulfure de diméthyle; ; 2OH2MeC₅C₂ : 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle ; 3OHC₄C₂ : 3-hydroxybutanoate d'éthyle.

L'effet de la mise en solution d'alcools supérieurs à différentes concentrations (**Tableau 15**) ou bien de composés issus du bois de chêne (**Tableau 16**) dans la RAF a également été évalué par le panel 6 grâce aux verres doubles.

Tableau 15 : Echantillons contenant des alcools supérieurs et la RAF comparés lors des tests triangulaires effectués en verres doubles.

Echantillons comparés				
Modalité 1			Modalité 2	
	Compartment 1	Compartment 2	Compartment 1	Compartment 2
Test VD9	ASb	RAF	ASb + RAF	ASb + RAF
Test VD10	ASm	RAF	ASm + RAF	ASm + RAF
Test VD11	ASh	RAF	ASh + RAF	ASh + RAF

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; ASb: alcools supérieurs aux concentrations basses; ASm: alcools supérieurs aux concentrations moyennes; ASh: Alcools supérieurs aux concentrations hautes.

Tableau 16 : Echantillons contenant des composés issus de bois de chêne à des teneurs représentatives de différentes chauffes et la RAF comparés lors des tests triangulaires effectués en verres doubles.

Echantillons comparés				
Modalité 1			Modalité 2	
	Compartment 1	Compartment 2	Compartment 1	Compartment 2
Test VD12	RCL	RAF	RCL + RAF	RCL + RAF
Test VD13	RCM	RAF	RCM + RAF	RCM + RAF
Test VD14	RCH	RAF	RCH + RAF	RCH + RAF

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; RCL : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe légère ; RCM : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe moyenne ; RCH : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe forte.

4.1.3. *Seuils de détection*

Les seuils de détections ont été déterminés grâce à une succession de dix tests pour les alcools supérieurs et huit tests pour les composés issus du bois de chêne selon la méthode ascendante et de la procédure d'essais 3-AFC (3 alternatives à choix forcé, NF ISO 13301, 2002). Chaque test contient un échantillon "positif", composé de la matrice supplémentée en concentrations croissantes (d'un facteur de dilution de deux) du composé à évaluer, et deux échantillons négatifs contenant la matrice seule.

Les seuils de détection individuels du 3-méthylbutan-1-ol et du butan-1-ol ont ainsi été évalués dans une solution hydroalcoolique ainsi que dans la RAF par le panel 1 (**Tableau 17**).

Tableau 17 : Composition des échantillons d'alcools supérieurs d'intérêts présentés lors des seuils de détection.

	Composé testé	Concentrations testées (en mg/L)	Matrice
Seuil 1	3-méthylbutan-1-ol	1,95 / 3,9 / 7,8 / 15,6 / 31,25 / 62,5 / 125 / 250 / 500 / 1000	SH / RAF
Seuil 2	Butan-1-ol	3,9 / 7,8 / 15,6 / 31,25 / 62,5 / 125 / 250 / 500 / 1000 / 2000	SH / RAF

SH : solution hydroalcoolique (12% v.); RAF: reconstitution aromatique fruitée.

Les seuils de détection individuels ont également été calculés pour la vanilline, l'eugénol, le 2-furanéméthanethiol et la *cis*-whisky lactone, et ce dans une solution hydroalcoolique par le panel 4 (**Tableau 18**).

Tableau 18 : Composition des échantillons de composés d'intérêt issus du bois de chêne présentés lors des seuils de détection.

	Composé testé	Concentrations testées (en µg/L, à l'exception du 2-furanéméthanthiol en ng/L)	Matrice
Seuil 3	Vanilline	195,3 / 390,6 / 781,8 / 1562,5 / 3125 / 6250 / 12500 / 25000	SH
Seuil 4	Eugénol	0,5 / 0,9 / 1,9 / 3,8 / 7,5 / 15 / 30 / 60	SH
Seuil 5	2-Furanéméthanthiol	0,5 / 0,9 / 1,9 / 3,8 / 7,5 / 15 / 30 / 60	SH
Seuil 6	<i>cis</i> -whisky lactone	5,6 / 11,3 / 22,5 / 45 / 90 / 180 / 360 / 720	SH

SH : solution hydroalcoolique (12% v.).

Des seuils de détection dits « particuliers » ont également été réalisés. Le seuil du pool fruité (PF), qui correspond des concentrations croissantes en reconstitution aromatique fruitée, a été ainsi mesuré dans des matrices différentes : la solution hydroalcoolique seule, la solution hydroalcoolique contenant le composé d'intérêt étudié ou bien la solution hydroalcoolique comportant ce composé en concentration fixe dans le verre positif seulement.

Ainsi, le « seuil de détection » du PF a été évalué seul (**Tableau 19, seuil 7**) ou bien en présence des alcools supérieurs d'intérêts (**Tableau 19, seuils 8 et 9**) ou du mélange des cinq alcools à des concentrations basses, moyennes et hautes (**Tableau 19, seuils 10 à 12**), et ce par le panel 1.

Tableau 19 : Composition des échantillons d'alcools supérieurs présentés lors des seuils de détection particuliers.

	Composé testé	Volume de la RAF dilué dans 50 mL de matrice (en mL)	Matrice
Seuil 7	RAF	0,1 / 0,2 / 0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH
Seuil 8	RAF	0,1 / 0,2 / 0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + 290 mg/L de 3 MB
Seuil 9	RAF	0,1 / 0,2 / 0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + 2 mg/L de B
Seuil 10	RAF	0,1 / 0,2 / 0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + alcools supérieurs aux concentrations basses des vins rouges
Seuil 11	RAF	0,1 / 0,2 / 0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + alcools supérieurs aux concentrations moyennes des vins rouges
Seuil 12	RAF	0,1 / 0,2 / 0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + alcools supérieurs aux concentrations hautes des vins rouges

SH : solution hydroalcoolique (12% v.); RAF: reconstitution aromatique fruitée.

Le « seuil de détection » du PF a également été évalué par le panel 4, seul (**Tableau 20, seuil 13**) ou bien en présence de composés d'intérêt issus du bois de chêne aux teneurs représentatives d'une chauffe moyenne (**Tableau 20, seuils 14 à 18**), en présence de chaque famille de composés

(Tableau 20, seuils 19 à 22) ou des mélanges complexes contenant ces composés et représentatifs de divers niveaux de chauffe du bois de chêne (Tableau 20, seuils 23 à 25).

Tableau 20 : Composition des échantillons de composés issus du bois de chêne présentés lors des seuils de détection particuliers.

	Composé testé	Volume de la RAF dilué dans 50 mL de matrice (en mL)	Matrice
Seuil 13	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH
Seuil 14	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + V
Seuil 15	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + FMT
Seuil 16	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + Co
Seuil 17	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + E
Seuil 18	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + <i>cis</i> -WL
Seuil 19	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + dérivés du furfural
Seuil 20	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + Lactones
Seuil 21	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + Aldéhydes phenols
Seuil 22	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + Phénols
Seuil 23	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + RCL
Seuil 24	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + RCM
Seuil 25	RAF	0,4 / 0,8 / 1,6 / 3,1 / 6,3 / 12,5 / 25 / 50	SH + RCH

RAF: reconstitution aromatique fruitée; SH: solution hydroalcoolique; V: vanilline; FMT: 2-furanéméthanthiol; C: coniféraldéhyde; E: eugénol; *cis*-WL, *cis*-Whisky lactone (50/50, (4S,5S)/(4R,5R)); RCL (représentatif d'une chauffe légère), RCM (représentatif d'une chauffe moyenne) et RCH (représentatif d'une chauffe forte) correspondent aux concentrations en composés du bois ajoutés de manière à représenter les différentes chauffes et listées dans le **Tableau 3**.

La fiche de dégustation présentée aux sujets est fournie en **Annexe 3**.

Pour le calcul des seuils, la méthode de calcul est issue de la norme ISO 13301, (AFNOR, 2002). Cette méthode permet de déterminer la concentration à laquelle la probabilité de détection est de 0,5, c'est-à-dire le seuil statistique. Une courbe sigmoïde de la forme $y = 1/(1 + e^{-\lambda x})$ est établie grâce au logiciel SIGMAPLOT 8 (Cometto-Muñiz and Abraham, 2008; Tempere *et al.*, 2011). Elle indique la fréquence de réponses correctes corrigée par le hasard en fonction de la concentration. Elle correspond précisément à la probabilité de détection corrigée en fonction du logarithme base 10 de la concentration. La proportion corrigée par l'effet hasard P (1/3 dans le cas d'un test 3-AFC) est calculée ainsi : $P = (3 \cdot p - 1) / 2$, où p représente la proportion de réponses correctes pour chaque concentration. La fonction de détection étant modélisée par une sigmoïde, son équation peut s'écrire $P = P_{\max} / (1 + e^{-(x-x_0) / D})$. $b = 1 / D$ avec b la pente de la

courbe, où $P_{\max} = 1$, $x_0 = \text{constante}$. Quand $P = 0,5$ (50% de réponses correctes), alors $x = x_0$, x_0 correspondant au seuil de détection.

4.1.4. Application du modèle de Feller

La mise en évidence des effets synergiques pour certains mélanges a été évaluée en utilisant un modèle d'additivité proposé par Feller (1968). Théoriquement la réponse pour le phénomène d'addition est égale à : $p(AB) = p(A) + p(B) - p(A)p(B)$, où $p(AB)$ représente la probabilité de détection du mélange, $p(A)$ représente la probabilité de détection du composé A, $p(B)$ représente la probabilité de détection du composé B (Feller, 1968). Si la probabilité de détection théorique ($p(AB)$) pour le mélange est supérieure à la probabilité de détection expérimentale, cela indique un effet de suppression. Une probabilité de détection inférieure indique un effet d'hyper-addition. Enfin, si la probabilité de détection est identique à la probabilité théorique, aucune interaction en mélange ne s'est produite : on observe un simple effet d'addition. Afin de mettre en évidence ces différents phénomènes, la courbe psychométrique de la probabilité de détection estimée par le modèle de Feller a été comparée à la courbe psychométrique de la probabilité de détection expérimentale.

4.2. Tests descriptifs

4.2.1. Description olfactive

Des analyses descriptives du 3 méthylbutan-1-ol et du butan-1-ol à des concentrations de 300 mg/L et 700 mg/L respectivement ont été réalisées par le panel 2. Une recherche de descripteurs a également été effectuée par le panel 2 pour le mélange des cinq alcools supérieurs aux concentrations suivantes : 200 mg/L pour le 2 méthylbutan-1-ol et le 2 méthylpropan-1-ol, 500 mg/L pour le 3 méthylbutan-1-ol, 100 mg/l pour le propan-1 ol et 50 mg/l pour le butan-1-ol. Ces teneurs ont été choisies du fait qu'elles correspondent à des concentrations perçues individuellement ou en mélange par 100% du panel 2 (concentrations supraliminaires). Des tests descriptifs ont également été réalisés pour chacune des reconstitutions représentant les différentes chauffeuses aux concentrations indiquées dans le **Tableau 3**.

Pour ces tests descriptifs, il a été demandé de compléter une liste libre de descripteurs, et ce en générant au maximum 5. La fiche fournie pour ces analyses est présentée en **Annexe 4**.

4.2.2. *Etablissement de profils sensoriels*

a. *Profils sensoriels en verres INAO*

Des profils sensoriels ont été établis par le panel 3 en duplicata afin d'évaluer les changements qualitatifs induits par certains composés sur la perception du mélange. A chaque séance, différents verres ont été présentés au jury : un contenant la RAF, un deuxième contenant des molécules d'intérêt, et un troisième la RAF additionnée du ou des composés présents dans le deuxième verre (**Tableau 21**, *Profils 1 à 5*).

Par ailleurs, deux autres séances ont permis de présenter simultanément au panel 3 un verre contenant la RAF seule et un autre où soit le 2-hydroxy-4-méthyle-pentanoate d'éthyle (RA4) soit le 3-hydroxybutanoate d'éthyle (RA5) avaient été omis (**Tableau 21**, *Profils 6 et 7*).

Il été demandé au panel d'évaluer l'intensité des descripteurs « intensité générale », « fruits frais », « fruits confiturés », « fruits rouges » et « fruits noirs » sur une échelle continue fermée de 10 cm, bornée à gauche par « non perçu » et à droite par « très intense ». Pour les profils sensoriels concernant l'évaluation de l'impact du DMS (**Tableau 21**, *Profils 2 à 5*) le descripteur « cassis » était également ajouté à la liste de descripteurs à évaluer.

Avant chaque séance, il a été présenté au panel diverses références aromatiques. Ainsi, la fraise et la framboise ont été choisies comme références pour les fruits rouges frais et leurs confitures comme références pour les fruits rouges confiturés alors que la myrtille, la mûre, et le cassis ont été présentés comme références pour les fruits noirs frais et leurs confitures comme références pour les fruits noirs confiturés.

Tableau 21 : Profils sensoriels réalisés en SH.

	Matrice	Échantillons comparés		
Profil 1	SH	RAF	RA2	RAF + RA2
Profil 2	SH	RAF	5 µg/L DMS	RAF + 5 µg/L DMS
Profil 3	SH	RAF	10 µg/L DMS	RAF + 10 µg/L DMS
Profil 4	SH	RAF	50 µg/L DMS	RAF + 50 µg/L DMS
Profil 5	SH	RAF	70 µg/L DMS	RAF + 70 µg/L DMS
Profil 6	SH	RAF		RA4
Profil 7	SH	RAF		RA5

SH: solution hydroalcoolique (12% v.); RAF: reconstitution aromatique fruitée; DMS: sulfure de diméthyle.

Des profils sensoriels ont également été réalisés en duplicata par le panel 2 afin d'évaluer l'impact des alcools supérieurs. A chaque séance, différents verres étaient présentés au jury : un contenant la RAF, un deuxième contenant une solution de molécules d'intérêt, et un troisième la RAF additionnée du ou des composés présents dans le deuxième verre (**Tableau 22**). L'ensemble de ces profils a dans un premier temps été réalisé en solution hydroalcoolique (**Tableau 22, Profils 8 à 12**), puis dans du vin rouge désaromatisé (**Tableau 22, Profils 13 à 15**) et enfin du vin rouge (**Tableau 22, Profils 16 à 18**).

La consigne donnée au panel était d'évaluer l'intensité des descripteurs « intensité générale », « fruits frais », « fruits confiturés », « fruits rouges », « fruits noirs », « solvant » et « butyrique » sur une échelle continue fermée de 10 cm, bornée à gauche par « non perçu » et à droite par « très intense ».

Tableau 22 : Profils sensoriels réalisés en présence d'alcools supérieurs.

Matrice		Echantillons comparés		
Profil 8	SH	RAF	3 MB	RF + 290 mg/L de 3 MB
Profil 9	SH	RAF	B	RF + 2 mg/L de B
Profil 10	SH	RAF	Alcools supérieurs aux concentrations basses des vins rouges	RAF + alcools supérieurs aux concentrations basses des vins rouges
Profil 11	SH	RAF	Alcools supérieurs aux concentrations moyennes des vins rouges	RAF + alcools supérieurs aux concentrations moyennes des vins rouges
Profil 12	SH	RAF	Alcools supérieurs aux concentrations hautes des vins rouges	RAF + alcools supérieurs aux concentrations hautes des vins rouges
Profil 13	VRD	RAF	Alcools supérieurs aux concentrations basses des vins rouges	RAF + alcools supérieurs aux concentrations basses des vins rouges
Profil 14	VRD	RAF	Alcools supérieurs aux concentrations moyennes des vins rouges	RAF + alcools supérieurs aux concentrations moyennes des vins rouges
Profil 15	VRD	RAF	Alcools supérieurs aux concentrations hautes des vins rouges	RAF + alcools supérieurs aux concentrations hautes des vins rouges
Profil 16	VR		VR	VR supplémenté de manière à atteindre des concentrations basses en alcools supérieurs
Profil 17	VR		VR	VR supplémenté de manière à atteindre des concentrations moyennes en alcools supérieurs
Profil 18	VR		VR	VR supplémenté de manière à atteindre des concentrations hautes en alcools supérieurs

SH : solution hydroalcoolique (12% v.) ; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; VRD : vin rouge désaromatisé ; VR : vin rouge.

Afin d'évaluer l'impact sensoriel des composés issus du bois de chêne, des profils sensoriels ont également été réalisés en quadruplicata par le panel 5. Lors de chaque séance, deux verres différents ont été présentés au jury : un contenant la RAF, et un deuxième contenant la RAF supplémentée soit avec les molécules d'intérêt (**Tableau 23, Profils 19 à 25**), soit avec des composés issus du bois de chêne aux diverses concentrations représentant une chauffe légère, moyenne ou bien forte (**Tableau 23, Profils 26 à 34**). Concernant l'étude de l'impact des différentes chauffes, les profils sensoriels ont été réalisés en solution hydroalcoolique (**Tableau 23, Profils 26 à 28**), dans du vin désaromatisé (**Tableau 23, Profils 29 à 31**) et du vin rouge (**Tableau 23, Profils 32 à 34**).

La consigne donnée au panel était d'évaluer l'intensité des descripteurs « intensité générale », « fruits frais », « fruits confiturés », « fruits rouges », « fruits noirs », « toasté/grillé », « épicé » et « fumé » sur une échelle continue fermée de 10 cm, bornée à gauche par « non perçu » et à droite par « très intense ».

Tableau 23 : Profils sensoriels réalisés en présence de composés issus du bois de chêne dans différentes matrices.

	Matrice	Echantillons comparés	
Profil 19	SH	RAF	RAF + Fth
Profil 20	SH	RAF	RAF + V
Profil 21	SH	RAF	RAF + E
Profil 22	SH	RAF	RAF + Co
Profil 23	SH	RAF	RAF + <i>cis</i> -WL
Profil 24	SH	RAF	RAF + RCL
Profil 25	SH	RAF	RAF + RCM
Profil 26	SH	RAF	RAF + RCH
Profil 27	VRD	RAF	RAF + RCL
Profil 28	VRD	RAF	RAF + RCM
Profil 29	VRD	RAF	RAF + RCH
Profil 30	VR	VR	VR + RCL
Profil 31	VR	VR	VR + RCM
Profil 32	VR	VR	VR + RCH

SH : solution hydroalcoolique (12% v.) ; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; VRD : vin rouge désaromatisé ; VR : vin rouge ; Fth : 2-furanéméthanthiol ; V : vanilline ; E : eugénol ; Co : coniféraldéhyde ; *cis*-WL, *cis*-Whisky lactone (50/50, (4S,5S)/(4R,5R)) ; RCL : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe légère ; RCM : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe moyenne ; RCH : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe forte.

Un exemple d'une fiche de dégustation fournie au panel est fourni en **Annexe 5**.

Lorsque les répétitions des analyses sensorielles étaient réalisées sur plusieurs jours, les notes de dégustation obtenues ont été centrées et réduites pour chaque dégustateur et sur chaque note afin de palier à la différence d'utilisation de l'échelle continue fermée. L'ensemble des analyses statistiques a été réalisé en utilisant un test non-paramétrique de Kruskal-Wallis (XLSTAT software, Addinsoft, Paris, France). Les notes attribuées pour l'ensemble des descripteurs ont été centrées et réduites pour chacun des dégustateurs. Les niveaux significatifs ont été quant à eux considérés à 5% ($p < 0,05$), 1% ($p < 0,01$) ou bien 0,01% ($p < 0,001$).

b. Profils sensoriels au sein des verres doubles

Des profils sensoriels ont également été accomplis au sein des verres doubles pour les mélanges ayant montré un comportement intéressant lors de la réalisation des tests triangulaires préalablement décrits.

Il a ainsi été présenté au panel 6 deux verres : un premier où la RAF se trouvait dans un premier compartiment et dans le second était ajouté le/les composé(s) d'intérêt(s), et un deuxième verre où était placé dans les deux compartiments la RAF et le/les composé(s) d'intérêt(s) en mélange (**Tableau 24**).

La consigne donnée au panel était d'évaluer l'intensité des descripteurs « intensité générale », « fruits frais », « fruits confiturés », « fruits rouges » et « fruits noirs » pour l'ensemble des profils, ainsi que les notes « butyrique » et « solvant » en présence d'alcools supérieurs (**Tableau 24, Profils VD1 et VD2**) et la note « cassis » en présence de DMS (**Tableau 24, Profils VD3 et VD4**), et ce sur une échelle continue fermée de 10 cm, bornée à gauche par « non perçu » et à droite par « très intense ». Ces analyses ont été réalisées en duplicata.

Tableau 24 : Profils sensoriels réalisés dans les verres doubles.

Echantillons comparés				
	Modalité 1		Modalité 2	
	Compartment 1	Compartment 2	Compartment 1	Compartment 2
Profil VD1	ASb	RAF	ASb + RAF	ASb + RAF
Profil VD2	ASm	RAF	ASm + RAF	ASm + RAF
Profil VD3	50 µg/L DMS	RAF	50 µg/L DMS + RAF	50 µg/L DMS + RAF
Profil VD4	70 µg/L DMS	RAF	70 µg/L DMS + RAF	70 µg/L DMS + RAF
Profil VD5	2OH2MeC ₅ C ₂	RAF - 2OH2MeC ₅ C ₂	RAF	RAF
Profil VD6	RCL	RAF	RCL + RAF	RCL + RAF
Profil VD7	RCH	RAF	RCH + RAF	RCH + RAF

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; DMS : sulfure de diméthyle ; 2OH4MeC₄C₂ : 2-hydroxy-4-méthyle-pentanoate d'éthyle ; 3OHC₄C₂ : 3-hydroxybutanoate d'éthyle ; RCL : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe légère ; RCM : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe moyenne ; RCH : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe forte.

L'ensemble des analyses statistiques ont été réalisées en utilisant un test non-paramétrique de Kruskal-Wallis (XLSTAT software, Addinsoft, Paris, France). Les notes attribuées pour l'ensemble des descripteurs ont été centrées et réduites pour chacun des dégustateurs. Les niveaux significatifs ont été quant à eux placés à 5% ($p < 0,05$), 1% ($p < 0,01$) ou bien 0,01% ($p < 0,001$).

4.2.3. *Modélisation de Patte et Laffort*

Une modélisation a également été effectuée grâce au modèle des mélanges binaires proposé par Patte et Laffort (1979), qui est basé sur deux paramètres [$\sigma = f(\tau)$]. Tau (τ) correspond au rapport entre l'intensité de la RAF et la somme des intensités des reconstitutions aromatiques des deux composantes isolément : $\tau = I_{\text{composante A}} / (I_{\text{composante A}} + I_{\text{composante B}})$, avec $I_{\text{composante A}}$ et $I_{\text{composante B}}$ respectivement les intensités perçues de chacune des composantes avant le mélange ((Patte and Laffort, 1979)). Sigma (σ) est le rapport entre l'intensité de la reconstitution complète et la somme des intensités dans les deux composantes du mélange, reflétant le niveau d'interaction.

Un graphique est ainsi obtenu, et est divisé en plusieurs parties, reflétant le niveau d'interaction (**Figure 12**) (Frijters, 1987). Cain et Drexler (1974) ont étudié des interactions, se concentrant sur l'intensité perceptive globale du mélange par rapport aux intensités de chaque composant pris séparément. Ils définissent plus précisément les phénomènes observés sur l'intensité de composés odorants, et les différencient selon trois cas de figures (Cain and Drexler, 1974b). Ils ont indiqué que l'intensité du mélange pourrait être : aussi grande que la somme des intensités

des composants pris séparément, caractérisant l'addition complète ($I_{\text{composante AB}} = I_{\text{composante A}} + I_{\text{composante B}}$, $\sigma=1$) ; (b) plus grande que la somme des intensités des composants pris séparément, l'hyper - addition ($I_{\text{composante AB}} > I_{\text{composante A}} + I_{\text{composante B}}$, $\sigma>1$) ; ou (c) moins grande que la somme des intensités des composants pris séparément, l'hypo-addition ($I_{\text{composante AB}} < I_{\text{composante A}} + I_{\text{composante B}}$, $\sigma<1$). En outre, Frijters (1987) distingue trois cas d'hypo-addition : les termes addition partielle, compromis et compensation (ou soustraction) sont utilisés si l'intensité de l'odeur du mélange est plus grande que celles de chacun de ses composés, intermédiaire entre les intensités de l'odeur de chacun de ses composés ou plus petite que celles de chacun de ses composés pris séparément. Afin d'évaluer statistiquement les modifications sensorielles des mélanges, les intervalles de confiance à 95% des valeurs moyennes de σ et de τ ont été calculés.

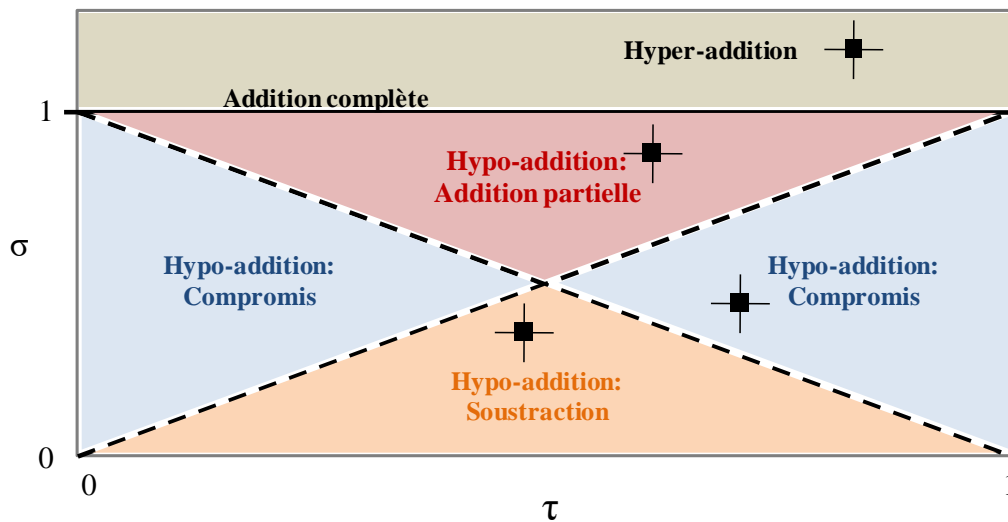


Figure 12 : Représentation graphique introduite par Patte et Laffort [$\sigma = f(\tau)$] et reflétant les différents niveaux d'interactions tels que définis par Frijters en 1987 pour les mélange binaires.

II. ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES

1. Dosage des alcools supérieurs

La méthode officielle (J.O. des Communautés Européennes, 29 décembre 2000) permet le dosage des alcools supérieurs par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flammes (GC-FID).

50 µL d'une solution d'étalon interne (4-méthylpentan-2-ol à 14 g/L en solution hydroalcoolique à 50 % v/v) sont ajoutés à 5 mL de vin et l'ensemble est homogénéisé avant injection directe.

1 µL d'échantillon est injecté en mode split (rapport de division : 1/60 ; température de l'injecteur : 200°C ; température du détecteur : 240 °C). Le chromatographe utilisé est un Agilent 5890 série2, et la colonne utilisée est une colonne CP-Wax 57 CB (50 m x 0,22 mm, 0,25 µm d'épaisseur de film). La température initiale du four est de 40°C pendant une minute. Ensuite, le four suit la programmation en température de 8°C par minute jusqu'à la température finale de 200°C. La température finale est maintenue pendant 20 minutes. Le gaz vecteur est l'hydrogène 5.5 (débit : 2 mL/min), avec une pression en tête de colonne de 15 psi.

2. Evaluation de coefficients de partage

2.1. Analyse chromatographique par HS-LP-GC-MS

Les conditions chromatographiques ont été développées au cours de ces travaux à partir des approches décrites par Maštovská *et al.* (2001) et par Merabtine *et al.* (2010), et sont présentées dans la « Partie III » de ce manuscrit.

Les coefficients de partage ont ainsi été évalués grâce à une analyse statique de l'espace de tête basse pression couplée à la chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse (SHS-LP-GC-MS), à une température constante de 20°C. Des volumes croissants d'échantillons (de 0,05 mL à 2 mL) sont placés dans un vial (22.8 mL, Chromoptic, France) et mis à incuber à 20°C jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique pour les composés sujets de l'étude. Après obtention de cet équilibre, 750 µL d'espace de tête sont prélevés à l'aide d'une seringue thermostatée de 2,5 mL à 35°C, elle-même placée sur un passeur automatique Gerstel (Mülheim an der Ruhr, Germany). Chacun des vials n'est analysé qu'une seule fois. Les analyses de chromatographie en phase gazeuse sont réalisées sur un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse HP 5972 (Agilent, Les Ulis, France). L'injection est réalisée en mode splitless, via un liner désactivé « headspace » de 4 mm de diamètre interne avec une

température de l'injecteur de 220°C, une pression de 3 psi et sous flux de purge du septum désactivé.

Le montage de colonne est inspiré de celui présenté par Maštovská *et al.* (2001) et est appelé « low-pressure ». Ce système permet de générer le vide dans la colonne analytique tout en maintenant l'injecteur à pression atmosphérique (Giddings, 1962; Palamand and Thurow, 1969). Dans le cadre de notre étude, la colonne utilisée est une colonne capillaire méga-bore BP21 du côté du spectromètre de masse (30 m x 0,53 mm de diamètre interne et 0,5 µm d'épaisseur de film) connecté grâce à un système Siltite µ-union (SGE, France) à une colonne micro-bore désactivée (7 m x 0,25 mm de diamètre interne) (SGE, France) du côté de l'injecteur.

La température du four est programmée à 35°C pendant 3 min, puis croit de 1°C/min jusqu'à 40 °C, puis de 10°C/min jusqu'à atteindre 220°C. Le gaz vecteur est l'hélium N5.5 (Air Liquide, France), avec un débit constant de 12 mL/min. Le spectromètre de masse est lui placé en mode d'ionisation électronique à 70 eV et en mode SIM (selected-ion-monitoring). Les ions utilisés sont présentés dans le **Tableau 25**.

Tableau 25 : Ions quantitatifs et qualitatifs utilisés pour la résolution d'esters par SHS-LP-GC-MS

Composé	Ion quantitatif	Ion qualitatif
Propanoate d'éthyle	57	75
Butanoate d'éthyle	71	88/60
Hexanoate d'éthyle	88	99/60
Octanoate d'éthyle	88	101/127
2-methylpropanoate d'éthyle	71	88/116
2-methylbutanoate d'éthyle	102	57/85
2-hydroxy-4-methylpentanoate d'éthyle	69	87/104
Acétate de butyle	61	73/56
Acétate d'hexyle	56	61/84
Acétate d'isobutyle	56	73
Acétate d'isoamyle	43	70/55
3-hydroxybutanoate d'éthyle	87	88/60/117
3-methylbutanoate d'éthyle	88	57/85

2.2. Méthode de variation des volumes de phase (PRV)

2.2.1. Préparation des échantillons

Des volumes croissants d'échantillons à étudier (de 50 μL à 2 mL) ont été placés dans différents vials de 22,8 mL (Chromoptic, Courtaboeuf, France), puis sertis avec un septum en Téflon/Silicone. Ces différents volumes de phase liquide permettent d'obtenir des ratios de phase β (rapport entre le volume de phase gazeuse et le volume de phase liquide) compris entre 456 et 11,4. Les vials ont ensuite été placés sur un portoir thermostaté maintenu à 20°C (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germany) pendant 7h minimum afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Un prélèvement de 750 μL de l'espace de tête est enfin effectué de manière à analyser la phase gazeuse du vial.

2.2.2. Calcul des coefficients de partage

Le calcul du coefficient de partage est réalisé grâce à la méthode décrite en 1993 par Ettre *et al.* Ces auteurs ont établi l'équation suivante, où la concentration en composés volatils dans l'espace de tête est proportionnelle au volume d'échantillon ajouté dans le vial headspace :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{f_i \times C_i^{liq} \times k_{g/m}} + \frac{1}{f_i \times C_i^{liq}} \times \beta$$

Équation 19

où $k_{g/m}$ correspond au coefficient de partage entre la phase gazeuse et la matrice liquide, A correspond au pic chromatographique obtenu à l'équilibre thermodynamique, f_i est le facteur de réponse du détecteur, C_i^{liq} est la concentration initiale dans la phase liquide du composé à étudier, et β est le ratio de phase (rapport entre les volumes de phases gazeuse et liquide).

En traçant la courbe correspondant à l'inverse du pic chromatographique ($1/A$) en fonction du ratio de phase (β), l'**Équation 19** peut être réécrite comme une relation linéaire entre $1/A$ et β :

$$\frac{1}{A} = a + b\beta$$

Équation 20

$$\text{où } a = \frac{1}{f_i \times C_i^{liq} \times k_{g/m}} \text{ et } b = \frac{1}{f_i \times C_i^{liq}}$$

Le coefficient de partage $k_{g/m}$ est alors égal au ratio entre a et b, avec :

$$k_{g/m} = b/a$$

Équation 21

avec $k_{g/m}$ exprimé comme un ratio des concentrations.

Le coefficient de partage est donc déduit grâce à la courbe représentant l'inverse de l'aire du pic chromatographique en fonction du ratio de phase (**Figure 13**). Il correspond au rapport entre la pente et l'ordonnée à l'origine.

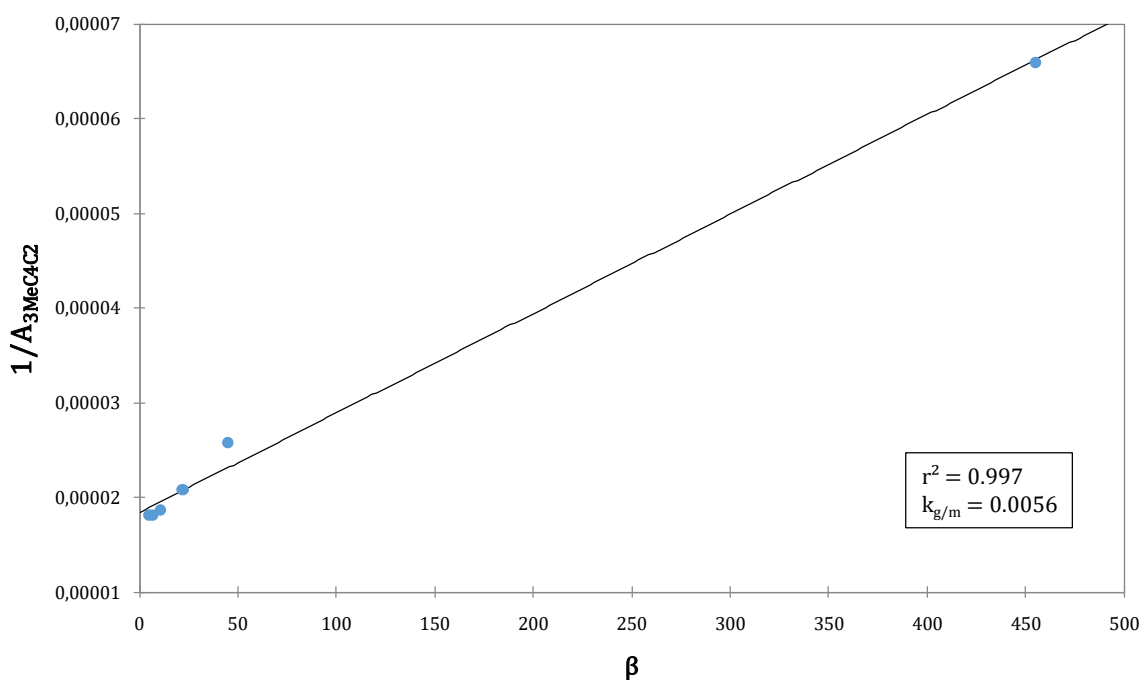


Figure 13 : Représentation graphique de l'inverse des aires de pic du 3-méthylebutanoate d'éthyle à 50 $\mu\text{g/L}$ (3MeC4C2) en fonction des différents ratios de phases en SH. Le coefficient de partage est représenté par $k_{g/m}$ obtenu grâce aux valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

3. Analyses statistiques

Afin d'évaluer s'il existe des différences significatives entre les concentrations en composés ou bien entre les coefficients de partage pour chacune des modalités un test non-paramétrique de Wilcoxon a été appliqué lorsque le nombre de conditions était de deux, et un test non-paramétrique de Kruskal-Wallis si le nombre de modalités était supérieur à deux (XLSTAT

software, Addinsoft, Paris, France). Les niveaux significatifs ont été quant à eux placés à 5% ($p < 0,05$), 1% ($p < 0,01$) ou bien 0,01% ($p < 0,001$).

PARTIE III – MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE

I. DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION D'UNE MÉTHODE D'ÉVALUATION DE LA COMPOSITION DE L'ESPACE DE TÊTE EN ESTERS

L'application des méthodes usuelles d'analyse de l'espace de tête en conditions classiques telles que présentées dans de nombreux travaux consiste à prélever un volume constant d'échantillon dans la phase gazeuse d'un vial SPME, et à l'injecter ensuite pour une analyse par chromatographie en phase gazeuse (Ayed *et al.*, 2014; Benjamin *et al.*, 2011; Grisel *et al.*, 2015; Peyches-Bach *et al.*, 2012; Tromelin *et al.*, 2010). Les concentrations en composés étudiés sont généralement élevées, avec des mélanges comprenant peu de molécules cibles à analyser simultanément. Certaines méthodes ont recours à la micro-extraction en phase solide (SPME) utilisent également la méthode SPME, générant généralement un biais du fait de l'apparition dans le vial d'un nouvel équilibre entre la phase gazeuse et la fibre. Parmi les 13 esters objets de cette étude, certains sont présents à des teneurs très faibles, de l'ordre de quelques $\mu\text{g/L}$, tandis que d'autres vont avoir une très forte affinité avec la matrice.

La méthode que nous nous proposons de développer doit donc relever ces 2 défis, notamment grâce à l'injection de larges volumes de phase gazeuse.

1. Choix de la colonne analytique

1.1. Méthodes classiques

Classiquement, les analyses d'espace de tête par chromatographie gazeuse, que ce soit en ayant recours à de la SPME ou bien l'headspace statique, sont réalisées sur des colonnes « micro-bore » dont le diamètre interne est généralement de 0,25 ou 0.32 mm. Par exemple, la méthode développée et validée par Antalick *et al.* (2010) qui permet le dosage de 32 esters utilise une colonne de 0,32 μm de diamètre interne, et la SPME.

L'application de cette méthode avec une analyse en espace de tête statique (SHS) génère un temps d'analyse long de 55 min grâce auquel on peut retrouver 9 des 13 esters objets de l'étude. La résolution des pics chromatographiques est faible, tout comme la sensibilité en raison des teneurs basses des composés dans l'espace de tête.

De ce fait, nous avons recherché d'autres conditions chromatographiques permettant à la fois de réduire le temps d'analyse et d'augmenter la résolution des pics chromatographiques des esters.

1.2. Utilisation de la « *Low-Pressure* »

L'analyse de phases gazeuses en conditions statiques grâce à la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse nécessite un détecteur avec une forte sensibilité du fait des faibles concentrations en composés volatils dans l'espace de tête. L'utilisation de larges volumes d'injection pourrait palier à ce problème. Cependant, une des limitations majeures des colonnes micro-bore reste la faible capacité de volume d'injection (Blumberg, 1997a, 1997b, 1999a, 1999b).

Certains auteurs ont démontré qu'appliquer un vide à la fin de la colonne analytique entraînait une grande diminution du temps d'analyse (Cramers *et al.*, 1981a, 1981b; Giddings, 1962). Afin de s'affranchir des problèmes issus de la nécessité de techniques spéciales d'injection, un montage de colonne a été commercialisé par la société Varian, consistant en à la connexion côté injecteur d'une colonne inerte de très faible diamètre (0,1 mm de diamètre interne) à une colonne méga-bore (0,53 mm de diamètre interne) se terminant dans le spectromètre de masse (Sapozhnikova and Lehotay, 2015; de Zeeuw *et al.*, 2000). Ceci permet, contrairement aux colonnes micro-bore où la région de basse pression due au spectromètre de masse s'étend sur une courte distance, permettant la présence de cette basse pression dans la totalité de la colonne analytique. Le gaz vecteur présente une viscosité réduite, permettant d'augmenter la vitesse linéaire optimale (U_{opt}) dans la colonne, et ainsi d'utiliser un débit de gaz plus élevé. L'ajout de la colonne inerte permet, elle, de maintenir une pression positive dans l'injecteur (Koesukwiwat *et al.*, 2011). L'ensemble de ces paramètres permettent d'obtenir une augmentation de la séparation des composés, mais surtout d'augmenter la robustesse du montage en offrant une plus grande capacité d'injection d'échantillon (Maštovská *et al.*, 2001 ; Koesukwiwat *et al.*, 2011).

Cette méthodologie, appelée *Low-Pressure Gas-Chromatography* (LP-GC), est très souvent appliquée dans le cas d'analyse de résidus de pesticides. Au vu de l'intérêt de cette méthode pour diminuer les temps d'analyse tout en augmentant la capacité d'injection, nous avons donc tenté de l'appliquer à l'analyse en conditions statiques des espaces de tête nous intéressant.

Nous avons comparé, grâce à une analyse en triplicata, l'utilisation d'une colonne classique dite « micro-bore » (BP21, 50 m x 0.32 mm ID, épaisseur de film, 0.25 μ m, SGE) et d'un montage de low-pressure avec une colonne méga-bore tel que défini par Maštovská *et al.* (2001 ; BP21 30 m x 0.53 mm DI, épaisseur de film, 0.5 μ m, SGE, côté spectromètre de masse, connecté avec un Siltite μ -union, SGE, à une pré-colonne désactivée 7 m x 0.25 mm ID, SGE, côté injecteur) (**Tableau 26**).

Tableau 26: Paramètres d'évaluation du type de colonne chromatographique sur l'analyse d'esters.

Colonne	Volume de phase liquide	Temps de mise à l'équilibre à 20°C	Volume prélevé	Vitesse de prélèvement	Vitesse d'injection	Liner	Pression dans l'injecteur
<i>Micro-bore BP21, 50 m x 0.32 mm ID, 0.25 µm d'épaisseur de film</i>						Liner head-space droit, 4 mm diamètre interne	5 psi
<i>Méga-bore BP21 30 m x 0.53 mm DI, épaisseur de film, 0.5 µm, connecté à une pré-colonne désactivée 7 m x 0.25 mm ID</i>	1 mL	12 h	1000 µL	500 µL/s	500 µL/s		

L'utilisation de la LP-GC engendre plusieurs effets sur l'analyse d'esters dans l'espace de tête. En effet, elle permet tout d'abord de détecter des composés qu'il n'est pas possible de retrouver grâce à la colonne micro-bore, comme l'acétate de butyle et le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle (**Figure 14**). Le 3-méthylbutanoate d'éthyle et l'acétate d'hexyle ne sont eux pas observés sur le chromatogramme. Pour l'acétate d'hexyle, sa faible teneur dans la matrice (2 µg/L), et donc le fait qu'il soit peu concentré dans l'espace de tête peut permettre d'expliquer son absence de détection par l'appareillage. Pour le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, son faible logP (0,31) indique sa forte affinité pour la matrice, et donc une faible volatilisation dans l'espace de tête. Pour les 9 esters retrouvés selon les 2 méthodes d'analyse, on observe une différence significative dans la détection, avec une aire de pic significativement supérieure d'un facteur 1,1 à 1,5 lorsque la LP-GC-MS est appliquée ($p < 0,05$, **Figure 14**, pics chromatographiques présentés sur une échelle logarithmique). Ceci est en accord avec de précédentes études où l'utilisation de la LP-GC-MS permettait d'obtenir des limites de quantification 3 fois plus faibles par rapport à une colonne micro-bore (Maštovská and Lehotay, 2003; Poynter and Shellie, 2008).

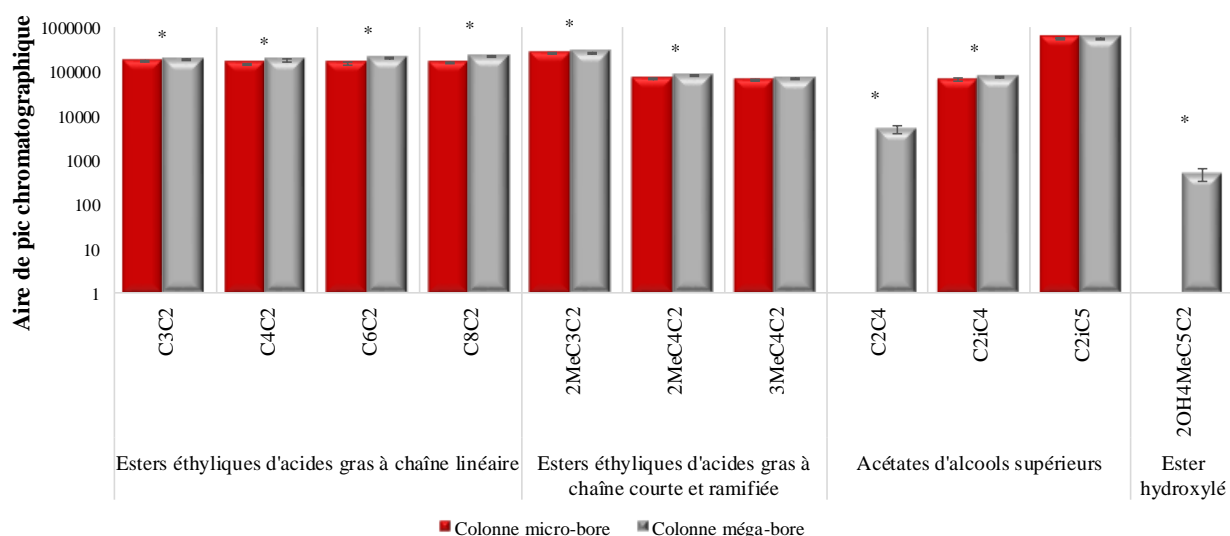


Figure 14: Effet de l'utilisation d'une colonne micro-bore et d'une colonne méga-bore (*low-pressure*) sur les aires de pics chromatographiques d'esters.

Les barres d'erreurs représentent l'écart type. * : différence significative au seuil de 5% observée grâce au test de Wilcoxon.

C3C2 : propanoate d'éthyle; C4C2 : butanoate d'éthyle; C6C2 : hexanoate d'éthyle; C8C2 : octanoate d'éthyle; 2MeC3C2 : 2-méthylpropanoate d'éthyle; 2MeC4C2 : 2-méthylbutanoate d'éthyle; 3MeC4C2 : 3-méthylbutanoate d'éthyle ; C2C4 : acétate de butyle ; C2iC4 : acétate de 2-méthylpropyle; C2iC5 : acétate de 3-méthylbutyle ; 2OH4MeC5C2 : 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle.

La LP-GC-MS permet également de diminuer significativement le temps de rétention des esters, et donc par conséquent la durée de l'analyse ($p < 0,05$). L'utilisation de la colonne de restriction couplée à la méga-bore permet quant à elle de réaliser une analyse en 26 min, au lieu de 55 pour la colonne micro-bore. De telles réductions du temps d'analyse ont également été observées dans le passé lors de plusieurs études (Maštovská et Lehotay, 2003 ; Poynter et Shellie, 2008 ; Maštovská *et al.*, 2001).

Aux vues de ces résultats, nous avons décidé d'utiliser la LP-GC-MS pour l'analyse de l'espace de tête, ce qui constitue, à notre connaissance, une première, et ce d'autant plus dans l'objectif de déterminer des coefficients de partage. Dans la suite de ce manuscrit, la méthode, appelée « analyse de l'espace de tête en conditions statique par utilisation de basse pression couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse » sera abrégée de la manière suivante : SHS-LP-GC-MS.

2. Préparation des échantillons

Les modalités de préparation des échantillons peuvent singulièrement conditionner la composition de la phase gazeuse, aussi, plusieurs étapes ont été optimisées (**Tableau 27**).

Tableau 27: Paramètres utilisés pour l'évaluation de l'impact de la préparation des échantillons sur l'analyse d'esters.

Colonne	Volume de phase liquide	Temps de mise à l'équilibre à 20°C	Volume prélevé	Vitesse de prélèvement	Vitesse d'injection	Liner	Pression dans l'injecteur
Méga-bore BP21 30 m × 0.53 mm DI, épaisseur de film, 0.5 µm, connecté à une pré-colonne désactivée 7 m x 0.25 mm ID	50 µL 100 µL 750 µL 1 mL 2 mL 3 mL 4 mL 5 mL	0 à 2880 min	1000 µL	500 µL/s	500 µL/s	Liner 4 mm diamètre interne	5 psi

2.1. Importance du volume de l'échantillon

Afin de s'assurer de l'exactitude du calcul des coefficients de partage, il est nécessaire de vérifier que quel que soit le ratio entre les phases liquide et gazeuse, l'espace de tête n'est pas saturé en molécules volatiles.

L'aire du pic chromatographique de chacun des composés à étudier a ainsi été évaluée en fonction de différents volumes de matrice après 12h de mise à l'équilibre. 8 volumes ont été testés : 50, 100 et 750 µL et 1, 2, 3, 4, 5 mL (**Tableau 27**).

Les variations des aires de pics chromatographiques ont été évaluées pour l'ensemble des esters présentés dans le **Tableau 1** (p. 56). Le 3-hydroxybutanoate d'éthyle ainsi que de l'acétate d'hexyle n'ont pas pu être retrouvés. L'acétate de butyle et le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle n'ont pas montré de variation significative de l'aire de pic chromatographique avec la variation du volume de phase liquide ($p > 0,05$). Pour l'ensemble des autres composés testés, les résultats sont similaires et, à titre d'illustration, ceux concernant le propanoate d'éthyle sont présentés ici.

Ainsi, une augmentation significative de la présence de ce composé dans l'espace de tête est observée pour des volumes compris entre 50 µL et 2 mL (**Figure 15**) ($p < 0,05$). Au-delà de 3 mL aucune différence ne soit observée dans les aires de pics, et qu'entre 2 et 3 mL, la différence ne soit pas clairement significative, les volumes de phases liquides utilisés pour notre travail seront compris entre 50 µL et 2 mL.

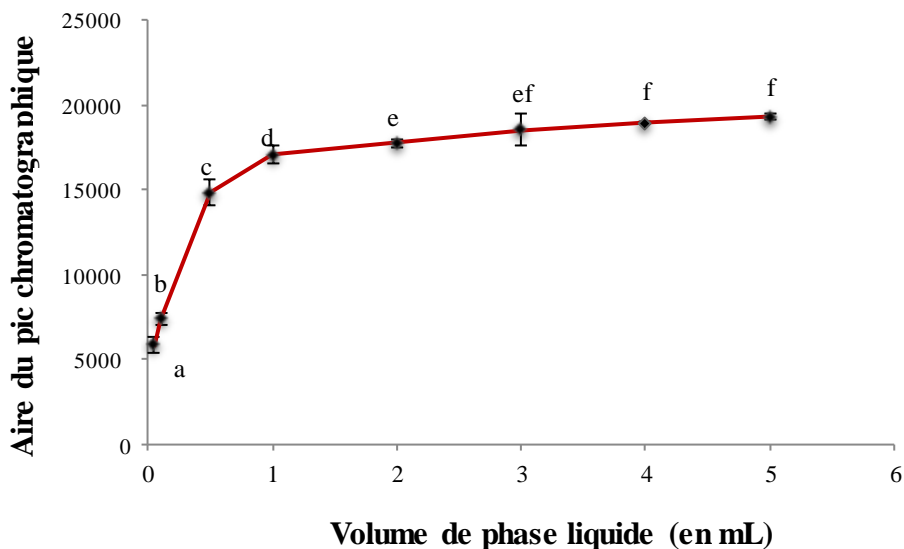


Figure 15: Evolution de l'aire de pic chromatographique du propanoate d'éthyle en fonction du volume de phase liquide.

Les barres d'erreurs représentent l'écart type, et les lettres les différents groupes statistiques différents au seuil de 5 % obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis.

De précédents travaux menés ont eux montré des résultats différents. En effet, pour l'hexanoate d'éthyle en solution hydroalcoolique (20 mg/L), il a été montré que l'aire du pic chromatographique pour ce composé augmentait dans l'espace de tête jusqu'à un volume de phase liquide de 5 mL (Athès *et al.*, 2004). D'autres auteurs préconisent eux l'utilisation de volumes compris entre 50 μ L et 2 mL pour le calcul de coefficients de partage via la méthode PRV (Morakul, 2011).

2.2. Cinétique d'établissement de l'équilibre thermodynamique

Pour déterminer de manière pertinente les coefficients de partage, il est important de réaliser les analyses une fois que l'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase liquide de chaque composé est établi, c'est-à-dire le moment où les teneurs d'un composé dans l'espace de tête ne varieront plus (Ettre and Kolb, 1991) (**Tableau 27**).

Dans de l'eau et dans une solution hydroalcoolique, à des intervalles de temps régulier (de 0 à 2880 min), 1 mL de l'espace de tête a été analysé. Pour cela une approche cinétique a été mise en œuvre. L'ensemble des analyses ont été réalisées à 20°C. Comme précédemment, l'acétate de butyle et le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle n'ont pas montré de variation significative de l'aire de pic chromatographique ($p > 0,05$). Pour l'ensemble des autres composés testés, les

résultats sont similaires et, à titre d'illustration, ceux concernant le propanoate d'éthyle sont présentés ici (**Figure 16**).

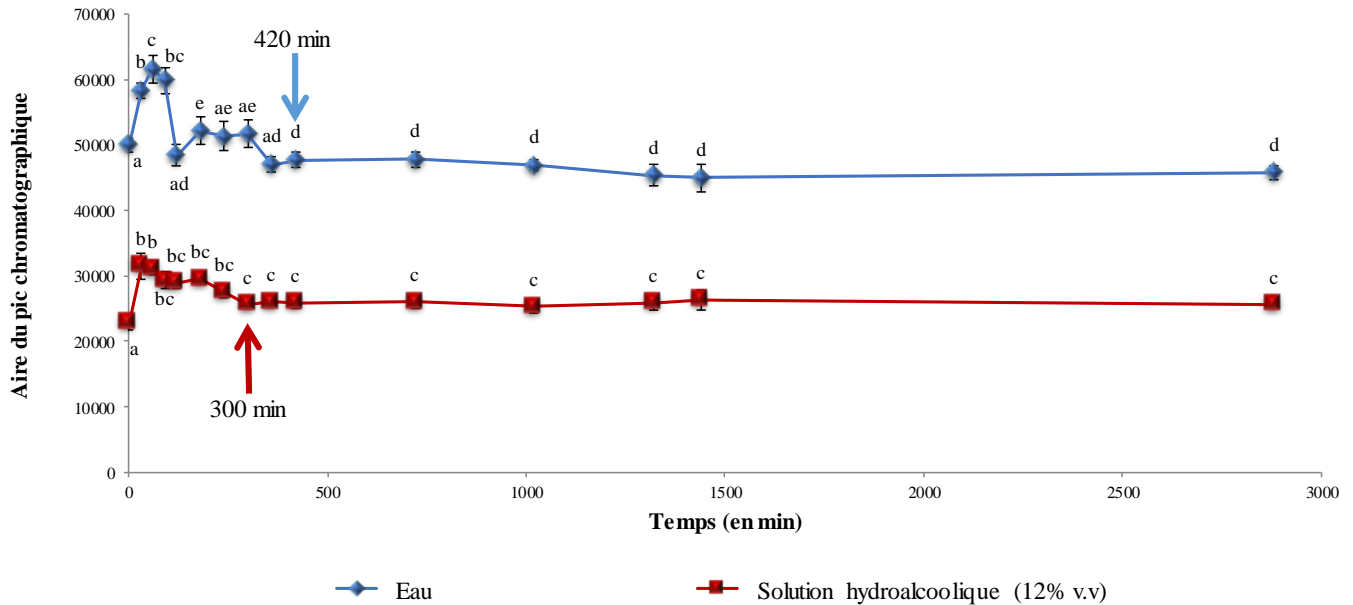


Figure 16: Variation de l'aire de pic chromatographique du propanoate d'éthyle entre l'introduction de la matrice dans le vial et 48h dans l'eau et dans une SH à 20°C.

Les barres d'erreurs représentent l'écart type. Les flèches représentent le temps auquel l'équilibre thermodynamique est atteint. Les lettres les différents groupes statistiques différents au seuil de 5 % obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis.

Dans l'eau, l'aire du pic chromatographique va augmenter significativement entre l'introduction de la matrice dans le vial et 60 min ($p < 0,05$). Elle va ensuite décroître significativement entre 60 min et 120 min, puis varier jusqu'à atteindre un plateau à 420 min ($p < 0,05$, **Figure 16**). Dans la solution hydroalcoolique, le profil de libération dans l'espace de tête n'est pas identique à celui observé dans l'eau. En effet, même si une augmentation significative est observée après l'introduction de la matrice dans le vial chromatographique et jusqu'à 60 min ($p < 0,05$), l'aire du pic chromatographique va ensuite décroître lentement jusqu'à atteindre un plateau au temps 300 min (**Figure 16**).

Une augmentation de l'aire de pic est observée au cours des premières phases d'analyse, aussi bien en solution hydroalcoolique que dans l'eau, avant qu'une décroissance ne soit observée. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène peut être que le portoir contenant l'ensemble des vials est agité juste avant le début de l'analyse de manière à ce qu'ils se trouvent tous dans les

mêmes conditions. Une augmentation de la présence des esters peut donc être générée du fait de cette agitation durant les premières minutes.

De plus, comme on peut le voir sur la **Figure 16**, l'aire du pic chromatographique est significativement diminuée en solution hydroalcoolique par rapport à l'eau ($p < 0,05$). De nombreux auteurs ont par le passé relevé cet effet, et ont montré que l'addition d'éthanol à une matrice entraînait une diminution significative de la présence de molécules dans l'espace de tête, et ce même lorsque la variation de la teneur de cet alcool était faible (Athès *et al.*, 2004; Aznar *et al.*, 2004; Morakul, 2011; Whiton and Zoecklein, 2000).

Au vu de ces résultats, nous avons décidé de déterminer les coefficients de partage des esters après une mise à l'équilibre de 5 h (300 min) au minimum des échantillons à une température de 20°C.

3. Paramètres de prélèvement

Le volume ainsi que la vitesse de prélèvement ont été également optimisés, en évaluant l'effet des paramètres indiqués **Tableau 28**.

Tableau 28: Paramètres utilisés pour évaluer l'impact des modalités de prélèvement de la phase gazeuse.

Colonne	Volume de phase liquide	Temps de mise à l'équilibre à 20°C	Volume prélevé	Vitesse de prélèvement	Vitesse d'injection	Liner	Pression dans l'injecteur
Méga-bore BP21 30 m × 0.53 mm DI, épaisseur de film, 0.5 µm, connecté à une pré-colonne désactivée 7 m x 0.25 mm ID	1 mL	5 h	250 µL 500 µL 750 µL 1000 µL	250 µL/s 500 µL/s 750 µL/s	500 µL/s	Liner 4 mm diamètre interne	5 psi

3.1. Optimisation du volume de prélèvement

Afin d'obtenir une résolution de pic chromatographique maximale pour chacun des composés tout en évitant de saturer la colonne en espace de tête, l'impact du volume de phase gazeuse injecté a été évalué avec une vitesse d'injection de 500 µL/s (**Tableau 28**).

Comme précédemment, l'acétate de butyle et le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle n'ont pas montré de variation significative de l'aire de pic chromatographique ($p > 0,05$). Pour

l'ensemble des autres composés testés, les résultats sont similaires et, à titre d'illustration, ceux concernant le propanoate d'éthyle sont présentés ici (**Figure 17**).

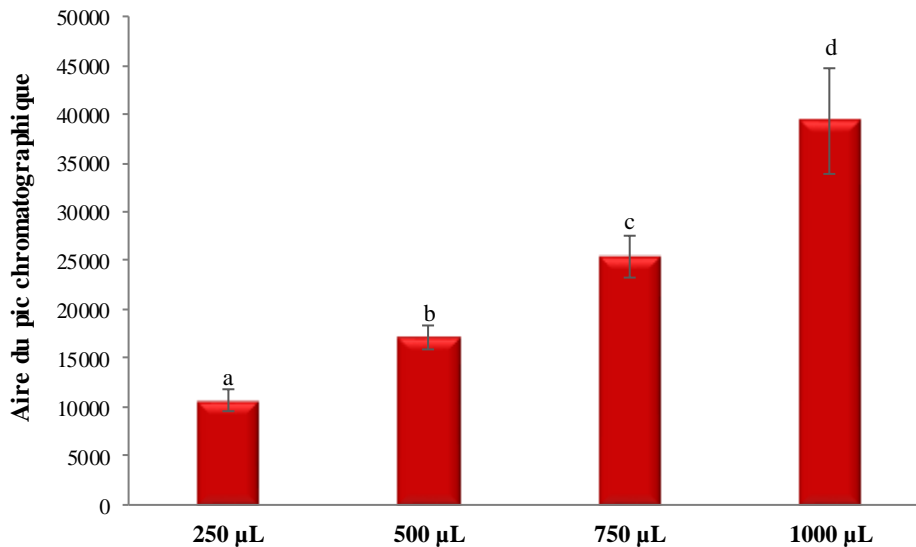


Figure 17: Evolution de l'aire de pic chromatographique en fonction du volume d'échantillon injecté.

Les barres d'erreurs représentent l'écart type, et les lettres les différents groupes statistiques différents au seuil de 5 % obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis.

Comme le montre la **Figure 17**, l'aire de pic chromatographique augmente significativement avec le volume de phase gazeuse prélevée ($p < 0,05$). Le volume optimum pour le prélèvement semble être de 1000 µL, avec une surface de pic moyenne supérieure de 35 % par rapport au volume de prélèvement de 750 µL, de 56 % pour celui de 500 µL et de 73 % pour celui de 250 µL. Cependant, l'écart type pour le volume de prélèvement de 1000 µL est fort, avec un coefficient de variation de 15 %.

À la vue de cette variabilité, et même si l'aire du pic chromatographique pour un volume de 750 µL est plus faible que celle obtenue avec 1000 µL, ce volume a été choisi pour la méthode développée.

3.2. Optimisation de la vitesse de prélèvement

L'évaluation d'un potentiel effet de la vitesse de prélèvement via la seringue dans l'espace de tête du vial a également été recherchée en utilisant un volume de prélèvement de 750 µL

(Tableau 28). Différentes vitesses ont ainsi été testées : 250, 500 et 750 $\mu\text{L/s}$. L'analyse a été effectuée en triplicata.

Comme précédemment, l'acétate de butyle et le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle n'ont pas montré de variation significative de l'aire de pic chromatographique ($p > 0,05$). Pour l'ensemble des autres composés testés, les résultats sont similaires et, à titre d'illustration, ceux concernant le propanoate d'éthyle sont présentés ici

La vitesse de prélèvement dans l'espace de tête du vial n'entraîne pas de modification significative de l'aire de pic ($p > 0,05$, Figure 18). Les aires moyennes retrouvées avec les différentes vitesses sont proches, tout comme leurs écarts types. En effet, ces derniers sont inférieurs à 2% pour l'ensemble des modalités testées.

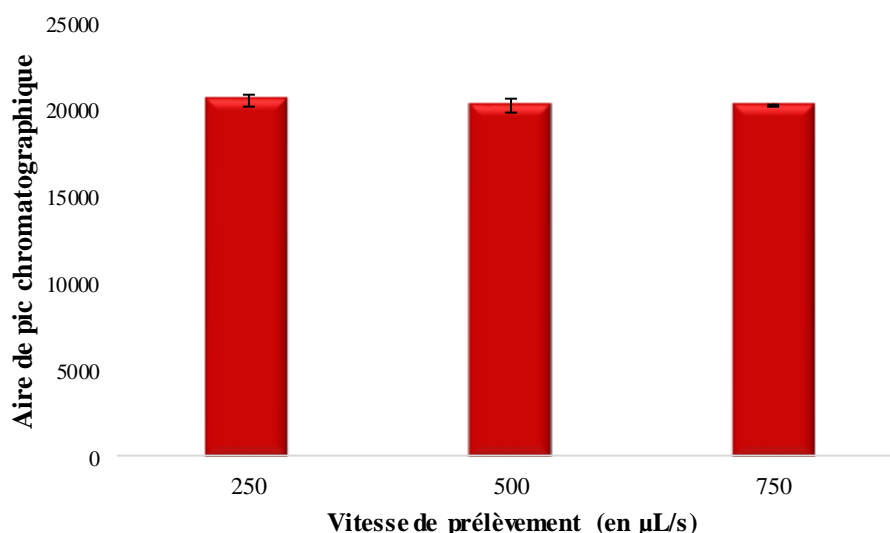


Figure 18: Influence de la vitesse de prélèvement sur l'aire de pic chromatographique du propanoate d'éthyle.

Les barres d'erreurs représentent l'écart type.

Ces résultats sont en accord avec les travaux d'Athès *et al.* (2004) qui ont également montré qu'aucune différence significative n'était retrouvée dans l'aire de pic chromatographique pour des vitesses de prélèvement comprises entre 10 et 500 $\mu\text{L/s}$ ($p > 0,05$).

L'écart type pour la vitesse de 750 $\mu\text{L/s}$ reste cependant le plus faible, avec une variation de 0,2% alors que ceux retrouvés pour les autres vitesses sont de 1,8 et 1,6% respectivement pour les vitesses de 250 et 500 $\mu\text{L/s}$.

Ce résultat nous a conduit à choisir une vitesse de prélèvement de 750 $\mu\text{L/s}$ pour cette étude.

4. Conditions d'injection

La vitesse d'injection, le type de liner ainsi que la pression dans l'injecteur ont été également optimisés, avec les paramètres définis sur le **Tableau 29**.

Tableau 29: Paramètres utilisés pour l'évaluation de la vitesse d'injection pour l'analyse d'esters.

Colonne	Volume de phase liquide	Temps de mise à l'équilibre à 20°C	Volume prélevé	Vitesse de prélèvement	Vitesse d'injection	Liner	Pression dans l'injecteur
Méga-bore BP21 30 m × 0.53 mm DI, épaisseur de film, 0.5 µm, connecté à une pré-colonne désactivée 7 m x 0.25 mm ID	1 mL	5 h	750 µL	750 µL/s	250 µL/s	1,5 mm diamètre interne	1 psi
					500 µL/s	2 mm diamètre interne	3 psi
					750 µL/s	4 mm diamètre interne	5 psi

4.1. Optimisation de la vitesse d'injection

L'effet de la vitesse d'injection de l'espace de tête sur les aires des pics des composés de l'étude a été évalué en réalisant des injections à 250, 500 et 750 µL/s. L'analyse, utilisant un liner de 4 mm de diamètre interne ainsi qu'une pression dans l'injecteur de 5 psi, a été effectuée en triplicata.

Comme précédemment, l'acétate de butyle et le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle n'ont pas montré de variation significative de l'aire de pic chromatographique ($p > 0,05$). Comme observé sur la **Figure 19**, aucun effet significatif de la vitesse d'injection n'a pu être retrouvé pour l'acétate de 2-méthylpropyle, pour l'acétate de butyle ainsi que pour le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle ($p > 0,05$).

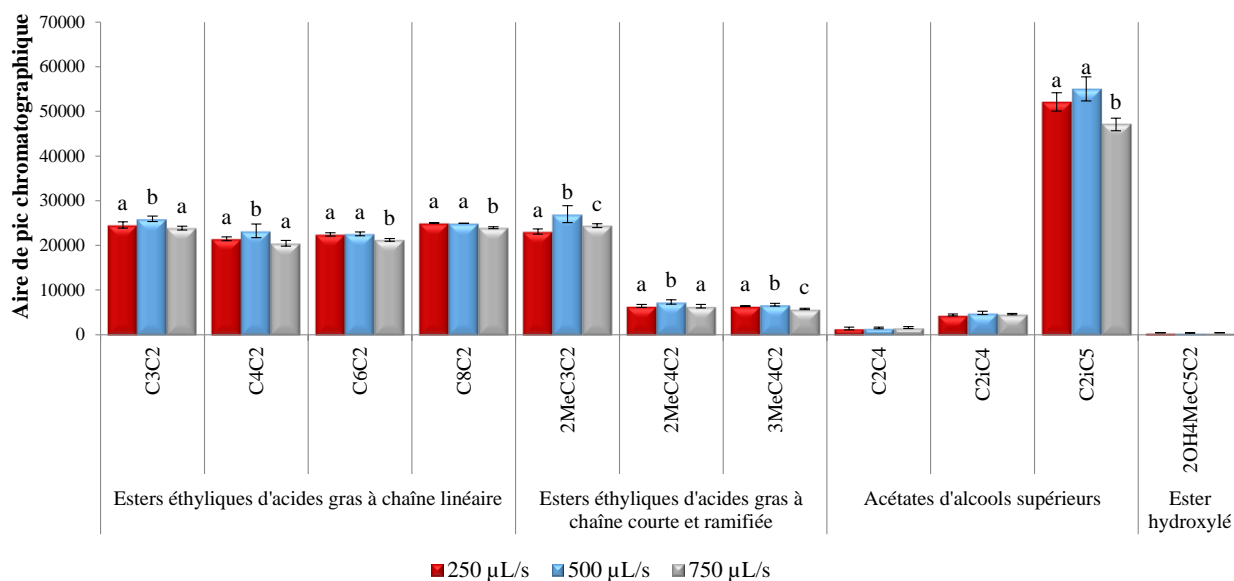


Figure 19: Impact de la vitesse d'injection sur l'aire de pic chromatographique.

Les barres d'erreurs représentent l'écart type, et les lettres les différents groupes statistiques différents au seuil de 5 % obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis.

C3C2 : propanoate d'éthyle; C4C2 : butanoate d'éthyle; C6C2 : hexanoate d'éthyle; C8C2 : octanoate d'éthyle; 2MeC3C2 : 2-méthylpropanoate d'éthyle; 2MeC4C2 : 2-méthylbutanoate d'éthyle; 3MeC4C2 : 3-méthylbutanoate d'éthyle ; C2C4 : acétate de butyle ; C2iC4 : acétate de 2-méthylpropyle; C2iC5 : acétate de 3-méthylbutyle ; 2OH4MeC5C2 : 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle.

Pour le propanoate d'éthyle, le butanoate d'éthyle, le 2-méthylpropanoate d'éthyle, le 2-méthylbutanoate d'éthyle et le 3-méthylbutanoate d'éthyle à la vitesse d'injection de 500 µL/s engendre une aire de pic chromatographique significativement supérieure aux autres vitesses ($p < 0,05$). Pour l'hexanoate et l'octanoate d'éthyle, ainsi que de l'acétate de 3-méthylbutyle, il n'existe pas de différence significative entre 250 et 500 µL/s ($p > 0,05$), mais pour une vitesse d'injection de 750 µL/s l'aire de leurs pics est significativement inférieure ($p < 0,05$).

Ces derniers résultats sont globalement en accord avec les travaux d'Athès *et al.* (2004), dans laquelle des vitesses d'injection allant de 100 à 600 µL/s avaient été testés et où les résultats montraient qu'une augmentation de la vitesse générait une perte dans l'aire chromatographique retrouvée pour l'hexanoate d'éthyle. Cependant, contrairement à cette étude, certains esters ne semblent pas suivre le même comportement puisque même si l'on voit bien une diminution de l'aire pour les vitesses les plus élevées (750 µL/s), la vitesse intermédiaire de 500 µL/s semble optimale pour 5 des 9 composés. C'est pour cela que cette dernière a été préférée pour l'analyse en espace de tête statique.

4.2. Choix du liner

Afin d'optimiser l'injection, 3 liners droits de diamètres internes différents ont été testés (1,5, 2 et 4 mm, Agilent, Les Ulis, France). Chaque analyse, utilisant une vitesse d'injection de 500 $\mu\text{L/s}$ et une pression dans l'injecteur de 5 psi, a été effectuée en triplicata.

Comme précédemment, l'acétate de butyle et le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle n'ont pas montré de variation significative de l'aire de pic chromatographique ($p > 0,05$). La taille du liner n'impacte pas l'aire du pic chromatographique du propanoate d'éthyle, du 2- et 3-méthylbutanoate d'éthyle, de l'acétate de 2-méthylpropyle, de l'acétate de butyle ainsi que du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate (**Figure 20**). Pour l'ensemble des autres esters testés, le liner possédant le diamètre interne le plus élevé engendre le plus grand pic chromatographique (**Figure 20**, $p < 0,05$). Ceci peut être expliqué du fait du large volume injecté (750 μL) et des volumes totaux retrouvés pour chacun des liners. En effet, ceux de 1,5 et 2 mm de diamètre interne possèdent des volumes de 140 et 250 μL , alors que celui de 4 mm est de 950 μL . Une perte d'échantillon pourrait donc avoir lieu lors de l'injection avec les liners ayant les capacités les plus faibles.

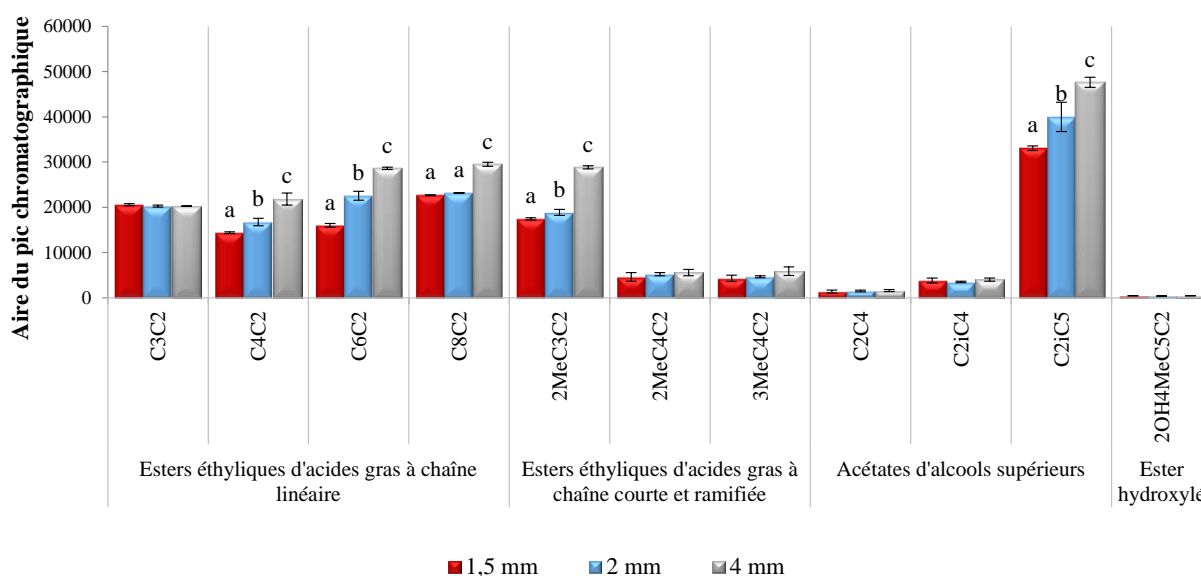


Figure 20: Impact du diamètre interne du liner sur l'aire de pic chromatographique d'esters.

Les barres d'erreurs représentent l'écart type, et les lettres les différents groupes statistiques différents au seuil de 5 % obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis.

C3C2 : propanoate d'éthyle; C4C2 : butanoate d'éthyle; C6C2 : hexanoate d'éthyle; C8C2 : octanoate d'éthyle;
 2MeC3C2 : 2-méthylpropanoate d'éthyle; 2MeC4C2 : 2-méthylbutanoate d'éthyle; 3MeC4C2 : 3-méthylbutanoate
 d'éthyle ; C2C4 : acétate de butyle ; C2iC4 : acétate de 2-méthylpropyle; C2iC5 : acétate de 3-méthylbutyle ;
 2OH4MeC5C2 : 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle.

Le liner de 4 mm de diamètre interne a donc été choisi pour les analyses ultérieures.

4.3. Choix de la pression dans l'injecteur

Trois pressions de l'injecteur ont également été testées : 3 psi, 5 psi et 7 psi. Cette analyse, utilisant une vitesse d'injection de 500 $\mu\text{L/s}$ et un liner de 4 mm de diamètre interne, a été effectuée en triplicata.

Comme précédemment, l'acétate de butyle et le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle n'ont pas montré de variation significative de l'aire de pic chromatographique ($p > 0,05$). La pression dans l'injecteur n'impacte que cinq des neufs esters testés. En effet, aucune différence significative dans les aires de pics chromatographiques n'a pu être observée pour le propanoate, le butanoate et l'hexanoate d'éthyle ainsi que pour le 2-méthylbutanoate d'éthyle, l'acétate de butyle et le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle ($p > 0,05$, **Figure 21**). Pour les autres esters, la pression la plus faible de 3 psi entraîne systématiquement une augmentation significative de l'aire de pic chromatographique par rapport aux pressions de 5 et 7 psi ($p < 0,05$). Pour ces deux dernières, aucune différence significative n'a pu être mise en évidence ($p > 0,05$).

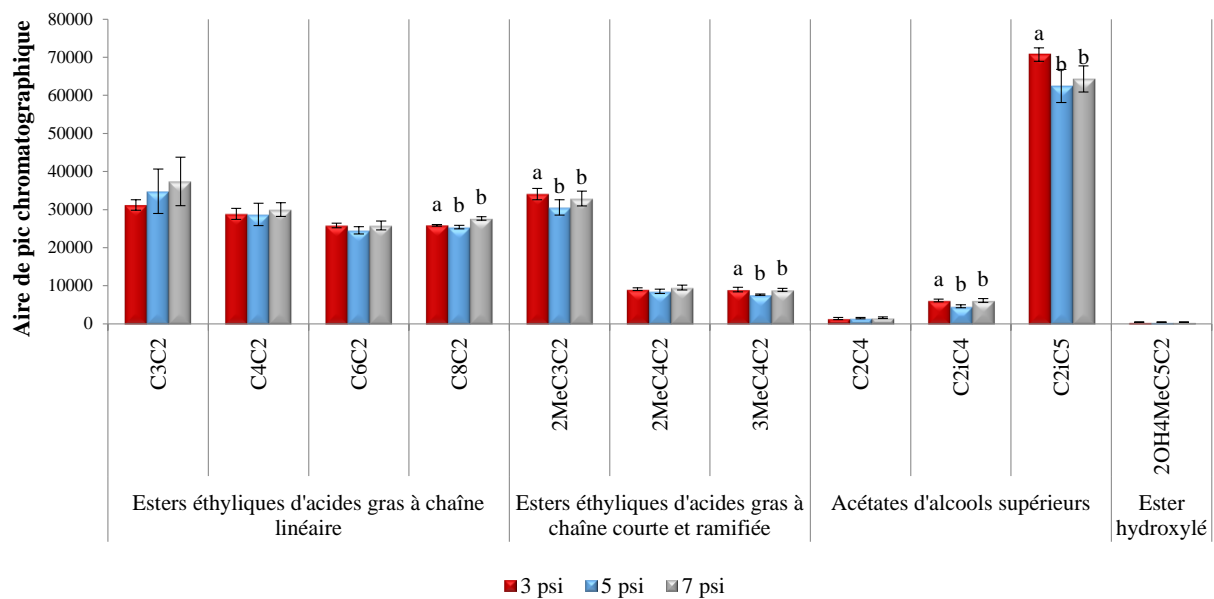


Figure 21: Effet de la pression dans l'injecteur sur l'aire de pic chromatographique de différents esters.

Les barres d'erreurs représentent l'écart type, et les lettres les différents groupes statistiques différents au seuil de 5 % obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis.

C3C2 : propanoate d'éthyle; C4C2 : butanoate d'éthyle; C6C2 : hexanoate d'éthyle; C8C2 : octanoate d'éthyle; 2MeC3C2 : 2-méthylpropanoate d'éthyle; 2MeC4C2 : 2-méthylbutanoate d'éthyle; 3MeC4C2 : 3-méthylbutanoate d'éthyle ; C2C4 : acétate de butyle ; C2iC4 : acétate de 2-méthylpropyle; C2iC5 : acétate de 3-méthylbutyle ; 2OH4MeC5C2 : 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle.

5. Validation de la méthode

La méthode développée ne repose pas sur la détermination d'une concentration avec l'utilisation d'un étalon interne, mais sur l'évaluation d'une aire de pic chromatographique de composés dans un espace de tête, un certain nombre de paramètres inhérents habituellement à la validation d'une méthode ne peuvent pas être déterminés ici (limite de détection et de quantification...). La validation de la méthode sera appliquée pour l'ensemble des esters composant la reconstitution aromatique fruitée (RAF).

5.1. Répétabilité

La répétabilité de la méthode a été déterminée à partir de 15 échantillons identiques de solution hydroalcoolique ainsi que d'un vin rouge commercial, avec un volume de phase liquide de 1 mL. Elle a été évaluée par le calcul des coefficients de variation de chacune des molécules, coefficient correspondant au rapport entre l'écart type et la moyenne multiplié par 100.

Les coefficients de variation sont inférieurs à 5 % pour l'ensemble des composés, aussi bien en solution hydroalcoolique que dans le vin rouge, à l'exception de l'acétate de butyle et du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle pour lesquels ils sont de 18 et 20 % pour le premier et 20 et 40 % pour le second (**Tableau 30**). Ces résultats mettent en évidence que, même si la low-pressure permet de les détecter, ces composés doivent être présents à des teneurs proches de leurs limites de quantification, et donc hors des zones de linéarités.

5.2. Reproductibilité

La reproductibilité a été évaluée pour les esters dans une solution hydroalcoolique ainsi que dans un vin rouge commercial en quadruplicata par le même opérateur et avec le même matériel, avec un volume de phase liquide de 1 mL. Cette analyse a été réalisée sur 3 jours différents au cours de 4 semaines. Elle a été évaluée par le calcul des coefficients de variation de chacune des molécules.

Les résultats présentés dans le **Tableau 30** montrent qu'en solution hydroalcoolique les coefficients de variation sont inférieurs à 4 %, à l'exception de l'acétate de butyle et du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle, pour lesquels ils sont de 20 et 18 % respectivement. L'acétate d'hexyle n'est lui pas détecté. Les mêmes tendances sont observées dans le vin rouge commercial (**Tableau 30**). La méthode est donc reproductible pour 9 des esters de notre étude.

5.3. Linéarité

La méthode développée et optimisée ne permet pas d'obtenir des concentrations. De ce fait, réaliser une linéarité « classique » n'est pas possible. Cependant, nous avons évalué la linéarité de l'aire de pic observé dans l'espace de tête en fonction de la concentration en esters dans la phase liquide, mais également celle de l'aire de pics chromatographiques en fonction des volumes de gaz injectés. Le volume de phase liquide utilisé est de 1 mL.

5.3.1. Linéarité de concentrations

Cette linéarité a été évaluée en triplicata dans une solution hydroalcoolique sur une gamme de 8 concentrations croissantes selon un pas d'un facteur 2. Les coefficients de corrélation entre l'aire de pic chromatographique dans la phase gazeuse et la concentration dans la phase liquide pour chacun des composés ont été calculés.

Ces coefficients sont supérieurs à 0,996 pour les composés de l'étude, à l'exception des acétates de butyle et d'hexyle ainsi que pour le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle pour lesquels ils varient entre 0,82 et 0,96 (**Tableau 30**). En évaluant de manière analogue les linéarités à des niveaux de concentrations beaucoup plus élevés, il est apparu que les fonctions étaient linéaires pour des teneurs largement supérieures à celles habituellement retrouvées dans les vins rouges, soit à partir de 32 et 80 µg/L pour respectivement l'acétate d'hexyle et de butyle, et de 3,2 mg/L pour le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle. Ce résultat permet de confirmer que l'acétate d'hexyle est présent dans la phase gazeuse à des concentrations inférieures à son seuil de détection, expliquant qu'on ne puisse pas le retrouver lors de l'analyse par spectrométrie de masse. De plus, même si l'acétate de butyle et le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle sont détectés grâce à l'utilisation de la colonne méga-bore, ceux-ci sont présents à des teneurs inférieures à leur zone de linéarité de concentrations. Ces deux composés ne seront donc pas analysés ultérieurement.

5.3.2. *Linéarité de prélèvements*

Cette linéarité a été évaluée en triplicata dans une solution hydroalcoolique sur une gamme de 8 volumes d'espace de tête collectés dans la seringue variant de 250 à 2000 µL. Les coefficients de corrélation entre l'aire de pic chromatographique dans la phase gazeuse et le volume d'espace de tête prélevé pour chacun des composés ont été calculés.

Les fonctions sont linéaires pour la majorité des composés testés, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. Comme observé pour l'évaluation des linéarités de concentrations, les fonctions ne sont pas linéaires pour le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle et pour les acétates de butyle et d'hexyle.

Tableau 30: Données de validation de la méthode développée pour l'analyse d'esters dans l'espace de tête.

Composé	Abréviation	Linéarité de concentration		Linéarité de volumes de prélèvements		Répétabilité (CV en %)		Reproductibilité (CV en %)	
		Gamme de concentration	r ²	Gamme de concentration	r ²	SH	Vin rouge	SH	Vin rouge
Propanoate d'éthyle	C3C2	18,75 – 2400 µg/L	0,998	250 – 2000 µL	0,991	3,30%	2,50%	3,60%	3,70%
Butanoate d'éthyle	C4C2	25 – 3200 µg/L	0,997	250 – 2000 µL	0,994	3,30%	2,40%	1,90%	2,60%
Hexanoate d'éthyle	C6C2	25 – 3200 µg/L	0,996	250 – 2000 µL	0,99	3,60%	2,10%	3,40%	3%
Octanoate d'éthyle	C8C2	25 – 3200 µg/L	0,996	250 – 2000 µL	0,991	4,10%	3%	2,80%	3,20%
2-methylpropanoate d'éthyle	2MeC3C2	31,25 – 4000 µg/L	0,996	250 – 2000 µL	0,991	2,70%	4%	3%	3,10%
2-methylbutanoate d'éthyle	2MeC4C2	6,25 – 800 µg/L	0,997	250 – 2000 µL	0,998	3,70%	3,90%	2,40%	2,70%
3-methylbutanoate d'éthyle	3MeC4C2	6,25 – 800 µg/L	0,997	250 – 2000 µL	0,997	2,60%	2,60%	3,80%	3,70%
2-hydroxy-4-methylpentanoate d'éthyle	2OH4MeC5C2	50 – 6400 µg/L	0,95	250 – 2000 µL	0,8	20%	40%	18%	19%
Acétate de butyle	C2C4	1,25 – 160 µg/L	0,96	250 – 2000 µL	0,79	18%	20%	20%	23%
Acétate d'hexyle	C2C6	0,25 – 32 µg/L	0,82	250 – 2000 µL	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Acétate de 2-méthylpropyle	C2iC4	6,25 – 800 µg/L	0,998	250 – 2000 µL	0,992	4,90%	4,90%	1,90%	2,50%
Acétate de 3-méthylbutyle	C2iC5	31,25 – 4000 µg/L	0,996	250 – 2000 µL	0,996	2,80%	1,80%	2%	2,10%

SH : solution hydroalcoolique ; CV : coefficient de variation ; N.D : non détecté.

II. APPLICATION AU CALCUL DES COEFFICIENTS DE PARTAGE D'ESTERS GRÂCE AU « PHASE RATIO VARIATION »

La méthode SHS-LP-GC-MS développée dans la première partie de ce manuscrit permet de détecter dans l'espace de tête d'un vial, 9 esters présents dans la matrice à des concentrations moyennes retrouvées dans les vins rouges (**Tableau 1**, p. 56). Le but de ce développement analytique est de déterminer leurs coefficients de partage notamment afin d'étudier leur comportement dans diverses matrices.

1. Dans une solution hydroalcoolique

Les coefficients de partage des 9 esters, analysés en triplicata, sont présentés dans le **Tableau 31**. L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de ces molécules sont représentées dans l'**Annexe 6**. Les coefficients de détermination pour la détermination des coefficients de partage obtenus par la méthode PRV pour ces 9 esters sont supérieurs à 0,98 (exemple de représentation graphique sur **Figure 13**, p. 83).

Tableau 31: Coefficients de partage de 9 esters en SH.

Nom	Coefficient de partage (ki)	Ecart-type
Propanoate d'éthyle	0,0080	± 0,0007
Butanoate d'éthyle	0,0270	± 0,0012
Hexanoate d'éthyle	0,0340	± 0,0021
Octanoate d'éthyle	0,0410	± 0,0029
2-methylpropanoate d'éthyle	0,0210	± 0,0014
2-methylbutanoate d'éthyle	0,0260	± 0,0007
3-methylbutanoate d'éthyle	0,0210	± 0,0002
Acétate de 2-méthylpropyle	0,0190	± 0,0011
Acétate de 3-méthylbutyle	0,0250	± 0,0005

Les coefficients de partage obtenus sont compris entre 0,008 pour le propanoate d'éthyle, et 0,041 pour l'octanoate d'éthyle. Pour l'hexanoate d'éthyle, Morakul *et al.* (2010) ont mis en évidence un coefficient de partage en solution hydroalcoolique identique au notre, soit $34 \cdot 10^{-3}$. Une revue bibliographique réalisée récemment montre également que pour plusieurs composés de notre étude, nos résultats sont en accord avec ceux de différents auteurs (Heilig *et al.*, 2016).

Plusieurs auteurs ont mis en évidence le rôle de certains paramètres physico-chimiques sur les coefficients de partage comme par exemple le nombre d'atomes de carbone présents dans la molécule, ainsi que son $LogP$ (Merabtine, 2010; Merabtine *et al.*, 2010). Ce $LogP$, calculé grâce au logiciel Epi Suite (EPA's Office of Pollution Prevention Toxics, USA), aussi appelé $LogK_{ow}$, est une mesure de la solubilité différentielle de composés chimiques dans deux solvants (coefficient de partage octanol/eau). Le $LogP$ est égal au logarithme du rapport des concentrations de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau. Ainsi, $LogP = Log(C_{oct}/C_{eau})$. Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule. En effet, si le $LogP$ est positif et très élevé, cela signifie que la molécule considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, c'est-à-dire une affinité moindre pour une phase liquide aqueuse. Inversement, si le $LogP$ est négatif cela signifie que la molécule considérée est hydrophile. Un $LogP$ nul signifie que la molécule est aussi soluble dans un solvant que dans l'autre.

Il existe une très forte corrélation entre chacun de ces trois paramètres, et notamment entre le coefficient de partage, le $LogP$, et le nombre d'atomes carbone de chaque molécule (coefficient de corrélation de Spearman = + 0,825 entre le coefficient de partage et le $LogP$, et de + 0,8 entre le nombre de carbone et le coefficient de partage) (**Figure 22**). Ce fait est plus marqué au sein de la famille des esters éthyliques d'acides gras à chaîne linéaire, dont les structures sont analogues et pour lesquels on observe une augmentation linéaire et significative du coefficient de partage avec le nombre de carbone des composés, du propanoate d'éthyle à l'octanoate d'éthyle (**Tableau 31**). Ces résultats sont en accord avec ceux de Taylor et Linforth (2001) qui, grâce à des modélisations, ont mis en évidence pour 40 composés volatils l'importance de l'hydrophobicité ($LogP$) et de la structure de la chaîne carbonée sur leur concentration dans la phase gazeuse. D'autres auteurs ont montré dans des gels laitiers l'importance de nombreux descripteurs moléculaires, comme la surface et la polarité, sur le coefficient de partage d'esters (Merabtine, 2010).

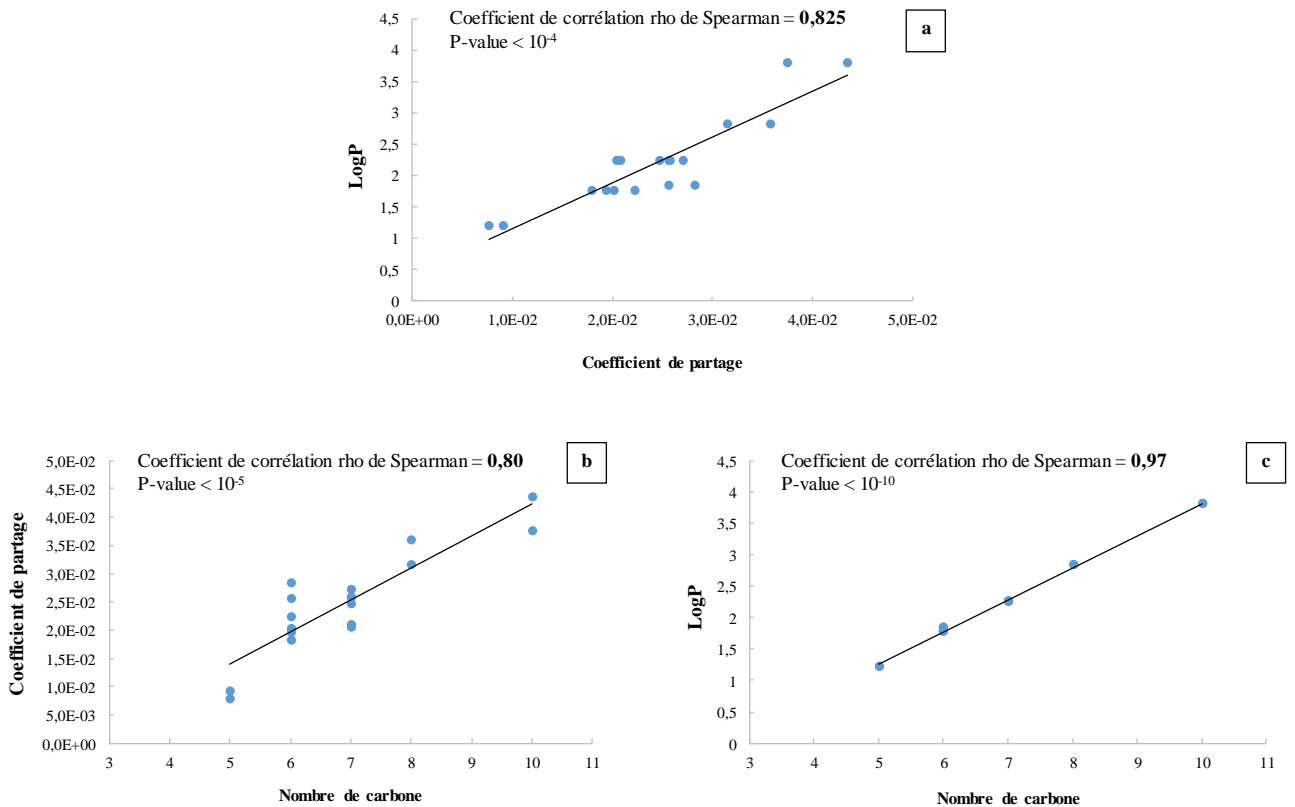


Figure 22: Corrélation de Spearman entre le coefficient de partage des esters et (a) le LogP et (b) le nombre de carbone, ainsi qu'entre (c) le nombre de carbone et le LogP.

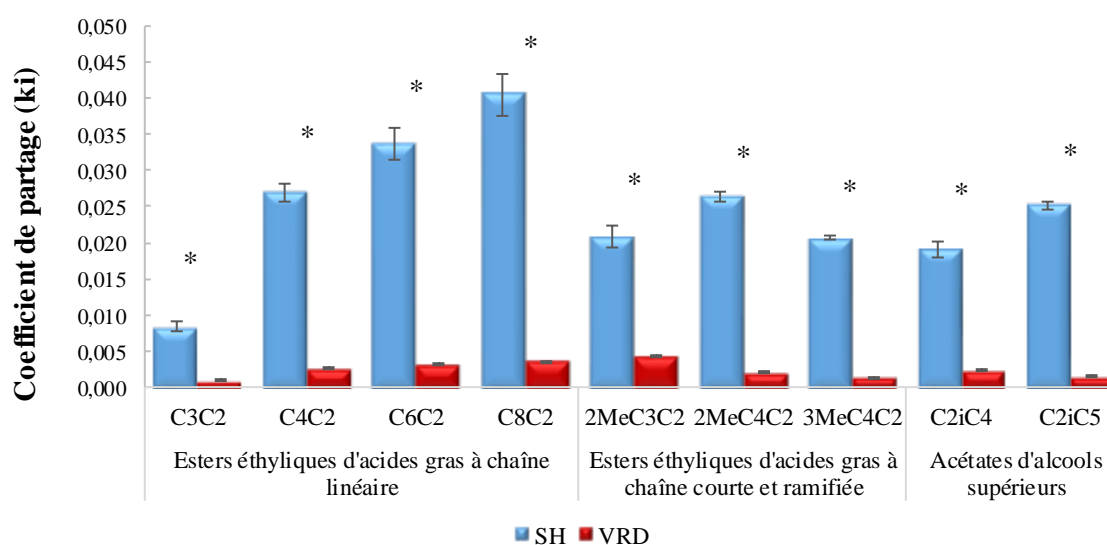
2. Dans du vin rouge désaromatisé

Les coefficients de partage des 9 esters ont également été évalués dans du vin rouge désaromatisé en triplicata, et sont présentés dans le **Tableau 32**. Les coefficients de détermination pour la détermination des coefficients de partage obtenus par la méthode PRV pour ces 9 esters sont supérieurs à 0,97.

Tableau 32: Coefficients de partage de 9 esters éthyliques et acétate dans un vin rouge désaromatisé.

Nom	Coefficient de partage (ki)	Ecart-type
Propanoate d'éthyle	0,0011	± 5,8E-05
Butanoate d'éthyle	0,0034	± 9,4E-05
Hexanoate d'éthyle	0,0033	± 2,4E-05
Octanoate d'éthyle	0,0041	± 0,0001
2-méthylpropanoate d'éthyle	0,0045	± 0,0002
2-méthylbutanoate d'éthyle	0,0021	± 0,0002
3-méthylbutanoate d'éthyle	0,0017	± 7,8E-05
Acétate de 2-méthylpropyle	0,0024	± 9,5E-05
Acétate de 3-méthylbutyle	0,0020	± 0,0001

Comme dans la solution hydroalcoolique, on peut observer pour les esters éthyliques d'acides gras à chaîne linéaire que leurs coefficients de partage augmentent avec leur nombre de carbone. Aucun effet significatif n'a pu être trouvé pour les autres familles de composés ($p > 0,05$).

**Figure 23:** Effet de la matrice sur le coefficient de partage d'esters éthyliques et d'acétates.

SH : solution hydroalcoolique ; VRD : vin rouge désaromatisé ; * : différence significative au seuil de 5% observée grâce au test de Wilcoxon.

En comparant les coefficients de partage obtenus dans la solution hydroalcoolique et le vin rouge désaromatisé, leur diminution dans cette seconde matrice apparaît de manière flagrante

($p < 0,05$, **Figure 23**). En effet, les coefficients de partage voient leurs valeurs être divisées par un facteur de l'ordre de 10. Le vin désaromatisé est composé de nombreuses molécules non-volatiles qui peuvent interagir avec des molécules volatiles, modifiant leur volatilité et pouvant expliquer les écarts de coefficients de partage observés. Cela a été décrit pour les protéines qui entraînent une baisse des coefficients de partage des composés d'arôme entre l'air et la matrice qui les contient (Guichard, 2002). Les polyphénols peuvent quant à eux interagir de façon non covalente avec des composés d'arôme en solution et influencer sur la volatilité des composés d'arôme. Par exemple, Dufour & Bayonove (1999a et 1999b) ont constaté l'existence d'interactions faibles entre les catéchines et certains composés d'arôme dont l'acétate d'isoamyle, l'hexanoate d'éthyle et le benzaldéhyde dans des systèmes modèles représentant un vin.

Cette nouvelle méthode d'analyse d'espace de tête, couplant à la fois des techniques issues de l'analyse de composés lourds à d'autres utilisées classiquement dans l'analyse d'arômes, permet d'étudier simultanément la volatilité de plusieurs esters contenus dans des matrices complexes comportant de multiples molécules d'arômes.

Des travaux permettant d'accéder à l'ensemble des données nous intéressant doivent encore être réalisés dans les conditions nous intéressant. Des solutions visant à déterminer les coefficients de partage des esters hydroxylés, par ailleurs très intéressant d'un point de vue sensoriel, mais aussi des acétates de butyle et d'hexyle.

**PARTIE IV – ÉTUDE DE DEUX TYPES D'INTERACTIONS
PERCEPTIVES**

Dans le passé, bon nombre d'interactions perceptives conditionnant l'expression aromatique fruitée des vins rouges ont été observées, relevant aussi bien de phénomènes de synergie que de masquage (Cameleyre *et al.*, 2017; Lytra *et al.*, 2012a, 2012b, 2013, 2014a, 2014b, 2015).

Nous nous proposons ici d'évaluer, grâce à la méthode développée précédemment, l'impact des mélanges sur la volatilité des composés concernés par ces manifestations sensorielles. Pour cela, il est nécessaire d'évaluer olfactivement les effets dans des conditions analogues à celles utilisées pour évaluer la volatilité, aussi, nous aurons recours à des milieux synthétiques modèles.

I. DESCRIPTION D'INTERACTIONS PERCEPTIVES EN MILIEU MODÈLE

1. Effet de masquage

Lors de travaux réalisés à partir de fractions obtenues par CLHP appliquée à des extraits organiques de vin, Lytra *et al.* (2012b) ont montré que 4 molécules, l'acide acétique, le diacétyl, l'acétoïne et la γ -butyrolactone entraînaient un masquage de la perception des notes fruitées issues des fractions fruitées des vins rouges, et contenant notamment divers esters.

Nous nous sommes inscrits dans la démarche amorcée lors de ces travaux, et avons mis en œuvre des profils sensoriels afin d'évaluer l'impact olfactif de la présence de ces 4 composés dans la reconstitution aromatique fruitée (RAF) composée des 13 esters et acétates aux teneurs moyennes retrouvées des vins rouges (**Tableau 1**, p.56). Les échantillons ont été présentés comme défini pour le *Profil 1* du Tableau 21 (p. 74).

En présence d'acétoïne, de diacétyl, de γ -butyrolactone ainsi que d'acide acétique, la perception des notes « fruits rouges » et « fruits frais » diminue significativement, alors que « l'intensité générale » ainsi que de la note « lactique » augmentent significativement ($p < 0,05$, **Figure 24**). Les données pour la note « fruits frais » sont en accord avec celles obtenues par Lytra *et al.* (2012b) qui observaient une diminution significative de la perception de la note « fruits frais » lorsque les fractions 3 à 5 contenant les 4 molécules d'intérêt étaient mises en mélange avec les fractions fruitées. Ces auteurs observaient également une augmentation significative de la note « fruits confiturés » qui n'est pas constatée ici ($p > 0,05$, **Figure 24**). Ceci peut être dû au fait que les fractions qu'ils utilisaient contenaient bien plus de composés que ceux de nos reconstitutions aromatiques et qui peuvent, bien sûr, aussi impacter la perception aromatique.

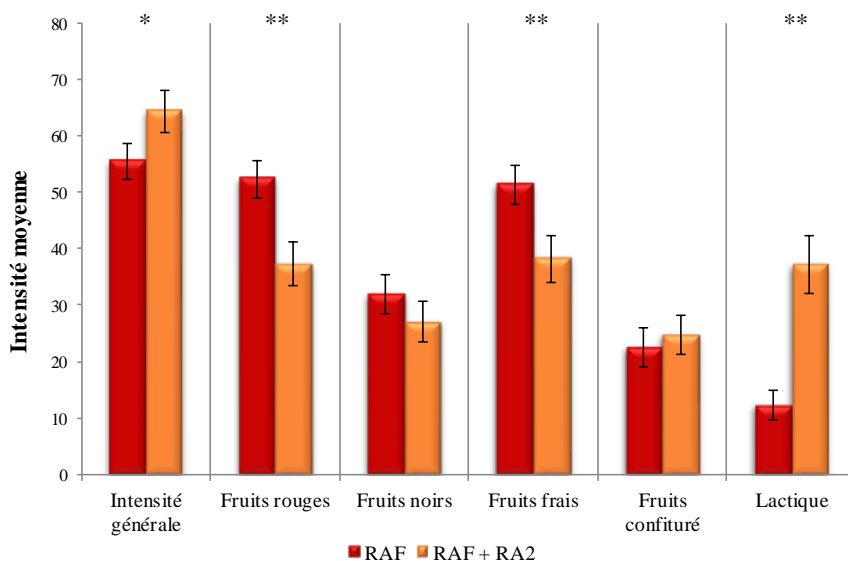


Figure 24: Effet de l'addition de l'acétoïne, diacétyle, acide acétique et γ -butyrolactone sur la perception de plusieurs notes aromatiques de la RAF en SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; RA2 : reconstitution aromatique 2 ; * : différence significative au seuil de 5% observée grâce au test de Wilcoxon ; ** : différence significative au seuil de 1% observée grâce au test de Wilcoxon. Les barres d'erreur représentent l'écart type.

Afin d'appréhender le comportement des divers mélanges d'odeurs, le modèle de Patte et Laffort (1979) a été appliqué. Ce modèle est généralement utilisé dans le cadre de mélanges binaires. Aussi, nous avons considéré les 13 esters d'une part et l'acétoïne, le diacétyle, l'acide acétique et la γ -butyrolactone, d'autre part, comme deux entités olfactives afin de pouvoir avoir recours à ce modèle. Des profils sensoriels ont été effectués sur le mélange global ainsi que sur les deux composantes séparément. Les modifications des notes fruitées ont été évaluées, permettant de définir les valeurs de tau (τ) et sigma (σ). Tau correspond au rapport entre l'intensité de la RAF et la somme de l'intensité de chacune des reconstitutions aromatiques. Sigma correspond lui au rapport entre l'intensité du mélange global et la somme des intensités de chacune des reconstitutions hors du mélange.

Sur la **Figure 25**, la position du point expérimental reflète le niveau d'interactions avec les intervalles de confiance autour des valeurs tau et sigma (Berglund *et al.*, 1973). Pour les 5 descripteurs considérés, les effets observés relèvent de l'hypoaddition, à l'exception de la note « lactique » qui elle traduit une hyperaddition voire une addition complète. Néanmoins au vu des intervalles de confiance, ces effets ne peuvent être rigoureusement précisés que pour les descripteurs « fruits frais » et « fruits rouges » où ils relèvent du compromis. Pour la note « fruits frais », Lytra *et al.* (2012b) avaient mis en évidence le même effet de compromis lorsque ces 4 molécules étaient ajoutées à un pool fruité plus complexe.

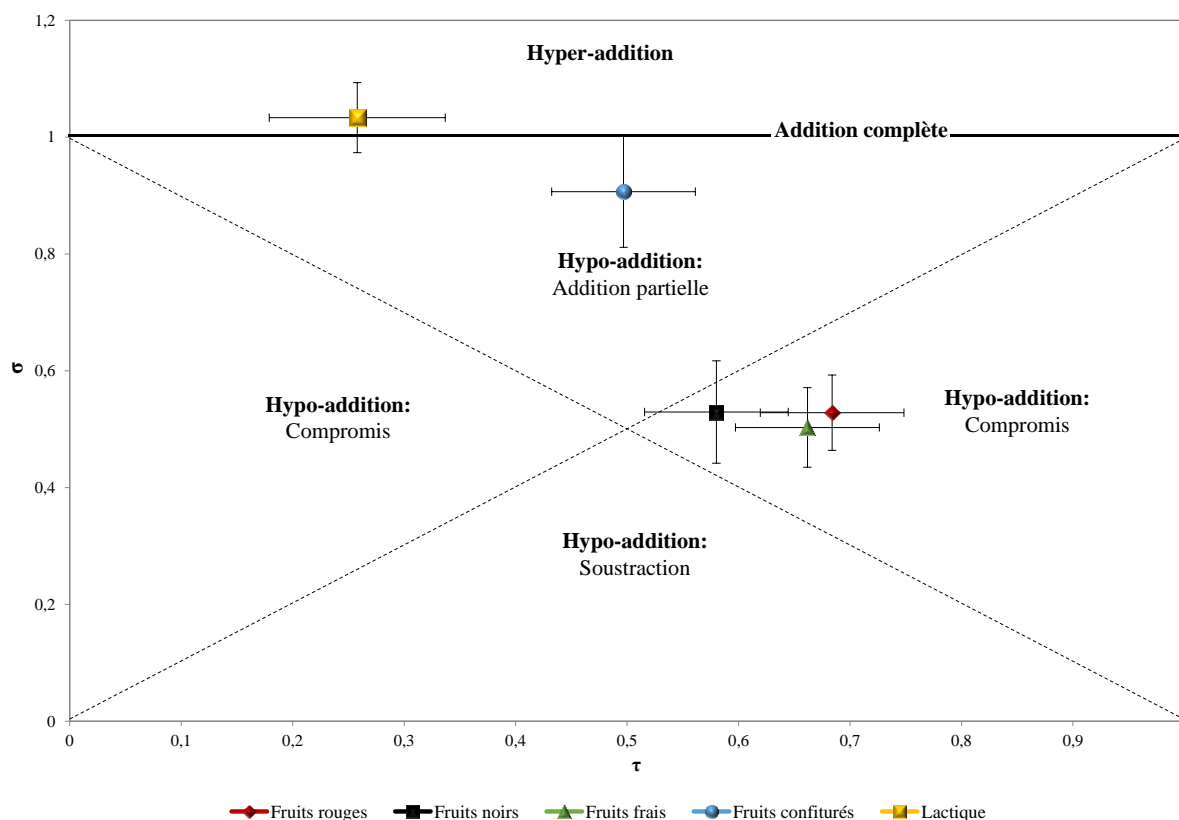


Figure 25: Effets de l'addition de la RA2 sur l'odeur de la RAF. Représentation graphique introduite par Patte et Laffort (1979).

Les barres d'erreurs représentent les intervalles de confiance à 95 % autour des valeurs moyennes de τ et σ .

Ces résultats sont globalement en accord avec les observations empiriques des praticiens décrivant les phénomènes se déroulant lors de la FML où le caractère fruité du vin diminue très souvent alors que des notes additionnelles telles le lacté apparaissent.

2. Effets de synergie

2.1. Les esters hydroxylés exhausteurs de la perception des notes fruitées

Lors de travaux réalisés à partir de fractions d'extraits organiques de vin, Lytra *et al.* (2012a) ont montré un effet exhausteur du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle sur la perception de notes fruitées de fractions fruitées issues d'un vin rouge. Le 3-hydroxybutanoate d'éthyle entraîne lui aussi un effet d'addition de certaines notes fruitées lors de son ajout à une

reconstitution aromatique fruitée constituée de 13 esters, via des interactions perceptives toutes particulières (Lytra *et al.*, 2015).

Nous avons reproduit les aspects abordés lors de ces recherches, et réalisés des profils sensoriels afin d'évaluer l'impact olfactif de ces deux esters hydroxylés sur la perception de la reconstitution aromatique fruitée (RAF) en solution hydroalcoolique (*Profils 6 et 7*, Tableau 21, p. 74). Les résultats sont présentés sur la **Figure 26**.

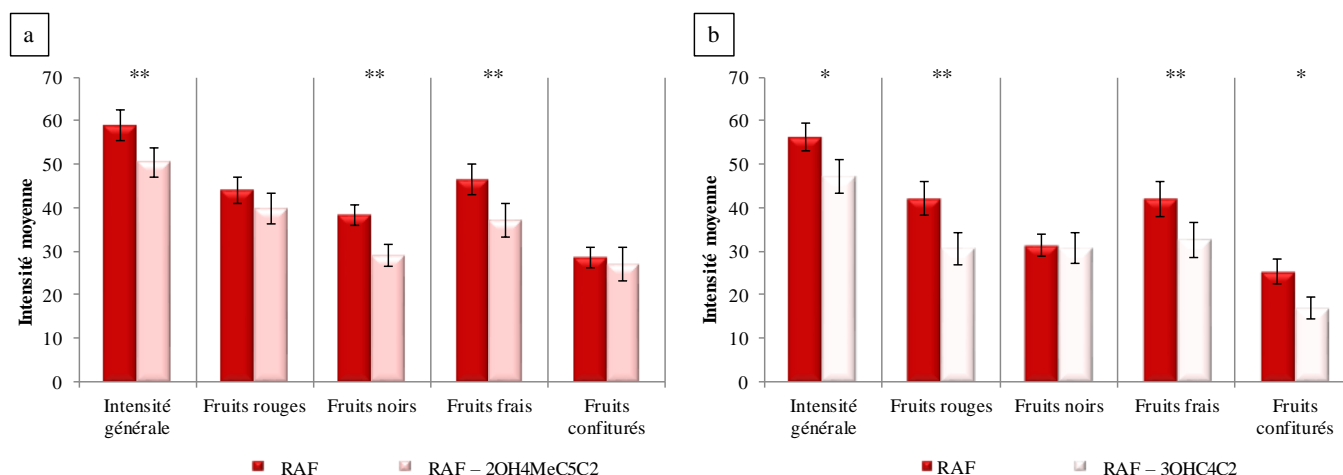


Figure 26: Effet de l'omission du (a) 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle et du (b) 3-hydroxybutanoate d'éthyle sur la perception de la RAF.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; RA4 : reconstitution aromatique 4 ; RA5 : reconstitution aromatique 5 ; * : différence significative au seuil de 5% observée grâce au test de Wilcoxon ; ** : différence significative au seuil de 1% observée grâce au test de Wilcoxon. Les barres d'erreur représentent l'écart type.

L'omission du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle, bien que présent à une concentration infraliminaire dans la RAF, entraîne une diminution significative de la perception des notes « fruits noirs » et « fruits frais », ainsi que de « l'intensité générale » ($p < 0,01$, **Figure 26a**). Les autres descripteurs ne sont pas impactés par l'omission de ce composé ($p > 0,05$). Ces résultats sont similaires à ceux observés lorsque ce composé était ajouté à des fractions fruitées (Lytra *et al.*, 2012a), où l'intensité des notes « fruits noirs » et « fruits frais » étaient augmentée.

L'omission du 3-hydroxybutanoate d'éthyle de la RAF montre une diminution significative des descripteurs « fruits rouges », « fruits frais » et « fruits confiturés », ainsi que de « l'intensité générale » ($p < 0,05$, **Figure 26b**). Ces résultats sont similaires à ceux observés par Lytra *et al.* en 2015, à l'exception de l'effet sur la note fruits confiturés.

2.2. Le DMS, contributeur particulier aux notes fruitées typiques des vins rouges

Lytra *et al.*, (2014b) ont montré, grâce à des profils sensoriels que l'addition de DMS à reconstitution aromatique fruitée (RAF) modifie aussi bien quantitativement que qualitativement l'expression aromatique fruitée. Ce fait est d'autant plus intéressant que le DMS ne présente pas lui-même de notes fruitées, confirmant son impact indirect.

Nous avons établi, dans la continuité de ce travail, des profils sensoriels dans une solution hydroalcoolique contenant la RAF et différentes teneurs en DMS (reconstitution aromatique 3, AR3) (Tableau 21 p. 74, Profils 2 à 5). Les résultats sont présentés **Figure 27**.

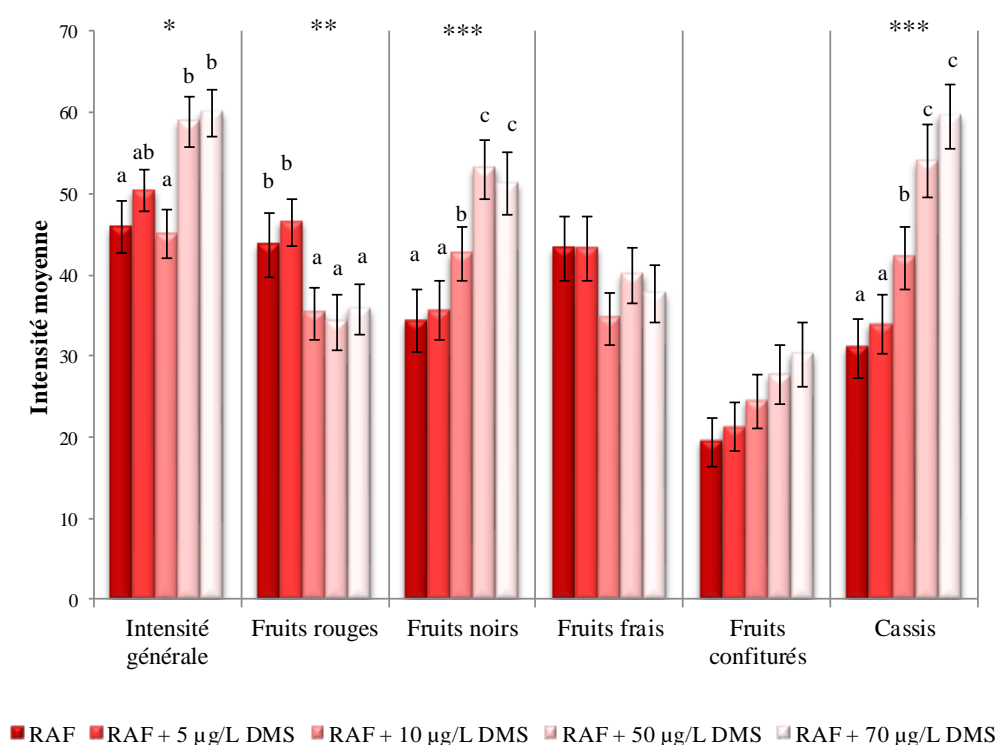


Figure 27: Impact sensoriel de l'ajout de différentes concentrations en DMS en SH sur la perception de l'expression aromatique fruitée issue de la RAF.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; * : différence significative au seuil de 5% ; ** : différence significative au seuil de 1% ; *** : différence significative au seuil de 0,1%. Les lettres représentent les différents groupes statistiques obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis. Les barres d'erreur représentent l'écart type.

La perception des « fruits noirs » et du « cassis » augmente significativement à partir de 10 µg/L de DMS ajouté, et ce de manière d'autant plus importante que les teneurs en DMS augmentent ($p < 0,05$, **Figure 27**). « L'intensité générale » voit elle sa perception augmenter significativement à partir de 50 µg/L de DMS ajouté ($p < 0,05$). En ce qui concerne les « fruits rouges », l'ajout de

DMS à des teneurs supérieures à 5 µg/L entraîne un masquage de la perception de ce descripteur, de manière similaire entre 10 et 70 µg/L ($p < 0,05$). Aucune différence significative n'est retrouvée pour les notes de « fruits frais » et « fruits confiturés » ($p > 0,05$).

Ces résultats pour les descripteurs « fruits noirs » et « cassis » sont globalement en accord avec ceux mis en évidence en 2014 par Lytra *et al.*

II. ÉTUDE DE LA VOLATILITÉ D'ESTERS IMPLIQUÉS DANS L'ARÔME FRUITÉ DES VINS ROUGES PAR DÉTERMINATION DE LEURS COEFFICIENTS DE PARTAGE

Divers travaux ont par le passé étudié l'impact de la composition de matrices alimentaires sur la volatilité de certains de leurs constituants tout en corrélant ces résultats à des données obtenues grâce à l'analyse sensorielle (Bayarri *et al.*, 2006; Bücking and Steinhart, 2002; Burseg *et al.*, 2009; Déléris *et al.*, 2011).

Afin d'évaluer le possible rôle pré-sensoriel dans les interactions perceptives préalablement caractérisées, nous nous proposons ici d'étudier les effets des mélanges d'odeurs correspondants sur la volatilité des esters qu'ils contiennent. Pour cela, les coefficients de partage de ces esters seront déterminés au sein de la RAF considérée isolément ainsi qu'en présence des composés conduisant à des changements perceptifs.

1. Effets de composés impliqués dans des phénomènes de masquage

Les coefficients de partage des 9 esters pouvant être évalués ont été déterminé d'une part, dans une solution hydroalcoolique contenant la RAF et, d'autre part, dans celle-ci supplémentée en acétoïne, diacétyl, γ -butyrolactone et acide acétique.

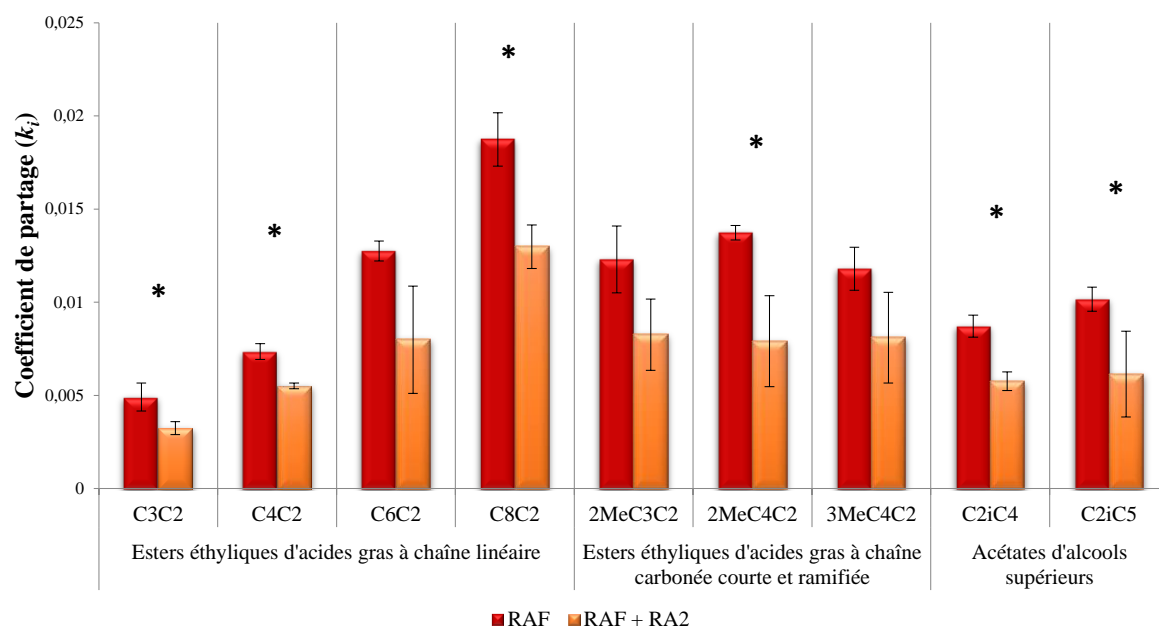


Figure 28: Effets de l'ajout d'acétoïne, de diacétyl, de γ -butyrolactone et d'acide acétique à la RAF sur le coefficient de partage de 9 de ses esters en SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; * : différence significative observée au seuil de 5% observée grâce au test de Wilcoxon. Les barres d'erreur représentent l'écart type.

C3C2 : propanoate d'éthyle; C4C2 : butanoate d'éthyle; C6C2 : hexanoate d'éthyle; C8C2 : octanoate d'éthyle; 2MeC3C2 : 2-méthylpropanoate d'éthyle; 2MeC4C2 : 2-méthylbutanoate d'éthyle; 3MeC4C2 : 3-méthylbutanoate d'éthyle ; C2iC4 : acétate de 2-méthylpropyle; C2iC5 : acétate de 3-méthylbutyle.

Les coefficients de partage de l'hexanoate d'éthyle, du 2-méthylpentanoate d'éthyle ainsi que du 3-méthylbutanoate d'éthyle ne sont statistiquement pas affectés par l'ajout d'acétoïne, de diacétyl, de γ -butyrolactone et d'acide acétique, même si, pour ces 3 esters, leur diminution est proche du seuil de significativité retenu de 5 % (p voisin de 0,06). Par contre, les autres esters analysés voient leurs coefficients de partage diminuer significativement en présence de ces 4 composés ($p < 0,05$, **Figure 28**).

Le coefficient de partage représentant le rapport entre les concentrations dans la phase gazeuse et la phase liquide, ces résultats montrent que l'ajout de l'acétoïne, du diacétyl, de la γ -butyrolactone et de l'acide acétique entraîne une diminution significative de la présence dans l'espace de tête de 6 esters de la RAF.

Alessi *et al.* ont défini en 1991 le concept de dilution infinie, qui correspond à la condition « où l'addition d'une quantité infinitésimale d'un composant 1 ne modifiera pas les équilibres thermodynamiques du mélange, et que le composé 2 déjà présent ne notera pas l'addition de ce composé 1 ». Il a également été défini que cette dilution infinie correspondait à des fractions molaires voisines à 10^{-4} (Alessi *et al.*, 1991; Gruber *et al.*, 1999; Scheuren *et al.*, 2016). L'acétoïne,

le diacétyle, la γ -butyrolactone et l'acide acétique se trouvent à la limite de cette zone de dilution infinie, avec au total pour ces 4 molécules une fraction molaire de $2,2 \cdot 10^{-4}$. Une telle fraction molaire, si nous l'avions calculée préalablement, nous aurait indiqué que ces composés ne se trouvaient pas dans la zone de dilution infinie, et qu'il était imaginable qu'ils affectent les équilibres thermodynamiques du mélange comme ceux régissant la volatilité de ses composants.

Ces résultats éclairent partiellement ceux obtenus par l'approche sensorielle : en présence d'acétoïne, de diacétyle, de γ -butyrolactone et d'acide acétique, la diminution de la volatilité des molécules fruitées fait que le dégustateur se trouve exposé à une plus faible quantité de ces stimuli. Cette modification de propriétés physico-chimique au sein de la matrice témoigne d'un effet pré-sensoriel qui est corrélé avec la modification de la perception et pourrait apporter une compréhension nouvelle concernant la connaissance de ce mélange d'odeurs.

2. Effets de composés à l'origine de synergie

2.1. Le DMS

Les coefficients de partage des esters de la RAF seule ont été comparés à ceux obtenus en présence de différentes concentrations de DMS. Les résultats sont présentés sur la **Figure 29**.

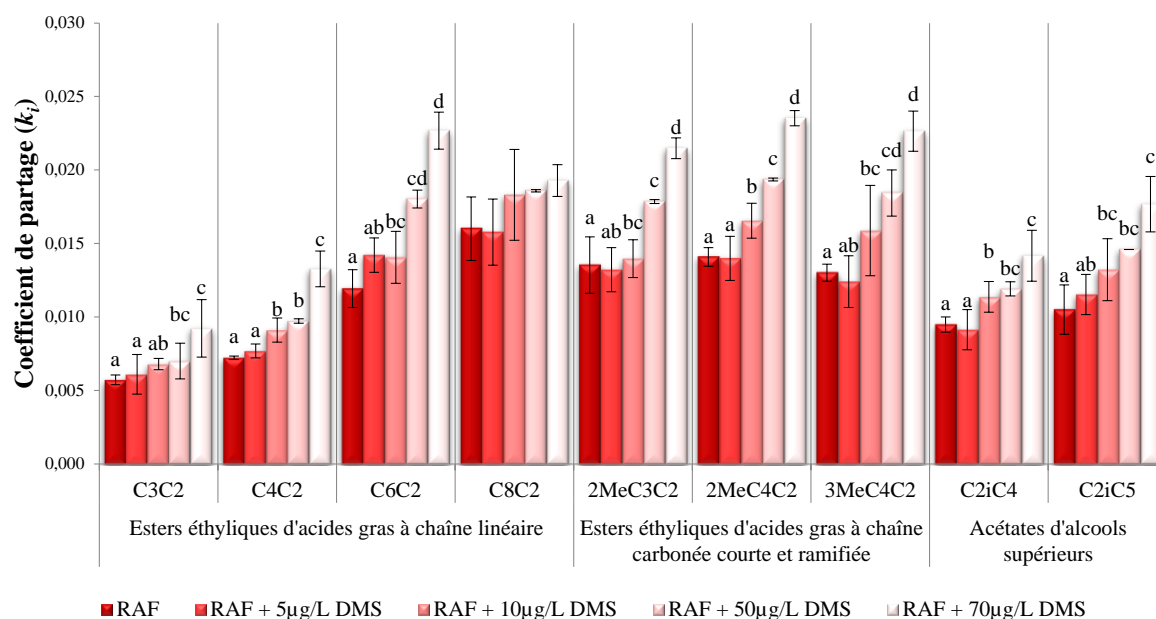


Figure 29: Impact de concentrations croissantes en DMS sur le coefficient de partage d'esters constituant la RAF en SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; Les lettres représentent les différents groupes statistiques obtenus par le test de Kruskal-Wallis au seuil de 5 %. Les barres d'erreur représentent l'écart type.

C3C2 : propanoate d'éthyle; C4C2 : butanoate d'éthyle; C6C2 : hexanoate d'éthyle; C8C2 : octanoate d'éthyle; 2MeC3C2 : 2-méthylpropanoate d'éthyle; 2MeC4C2 : 2-méthylbutanoate d'éthyle; 3MeC4C2 : 3-méthylbutanoate d'éthyle ; C2iC4 : acétate de 2-méthylpropyle; C2iC5 : acétate de 3-méthylbutyle.

L'ajout de DMS à la RAF entraîne une augmentation des coefficients de partage de la plupart des esters. Cette augmentation peut être significativement croissante avec l'augmentation de la concentration en DMS ($p < 0,05$), comme par exemple pour le butanoate et l'hexanoate d'éthyle, ainsi que pour le 2-méthylbutanoate d'éthyle. Pour d'autres composés de la RAF, cet accroissement des coefficients de partage est surtout observé pour les ajouts de fortes concentrations en DMS, comme pour le propanoate d'éthyle, le 2-méthylpropanoate d'éthyle, le 3-méthylbutanoate d'éthyle, ou encore pour les acétates de 2-méthylpropyle et de 3-méthylbutyle ($p < 0,05$, **Figure 29**). Seul l'octanoate d'éthyle n'est pas significativement impacté par l'ajout de DMS ($p > 0,05$). Ce résultat démontre qu'une augmentation de la présence des esters a lieu dans l'espace de tête lorsque le DMS est ajouté dans la matrice, et notamment pour les plus fortes teneurs en ce dernier (50 et 70 µg/L).

Les fractions molaires en DMS ajouté ont également été calculées afin d'évaluer si son addition relève de la dilution infinie. Comme présenté sur le **Tableau 33**, le DMS est additionné à des teneurs largement inférieures à la limite de dilution infinie, témoignant d'un effet notable sur les coefficients de partage pour des fractions molaires nettement inférieures à ce qui est communément admis dans la bibliographie, de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} .

Tableau 33 : Fractions molaires en DMS ajouté à la RAF.

5 µg/L DMS	10 µg/L DMS	50 µg/L DMS	70 µg/L DMS
$2,97.10^{-8}$	$5,93.10^{-8}$	$2,97.10^{-7}$	$4,15.10^{-7}$

Par ailleurs, pour quelques concentrations, les coefficients de partage du DMS ont également été mesurés, que ce composé soit seul ou en mélange avec les esters constituant la RAF. Comme présenté sur la **Figure 30**, l'ajout des esters entraîne une augmentation significative du coefficient de partage du DMS ($p < 0,001$), démontrant que ces composés constituant la RAF sont eux aussi à l'origine d'une augmentation de la volatilisation du DMS.

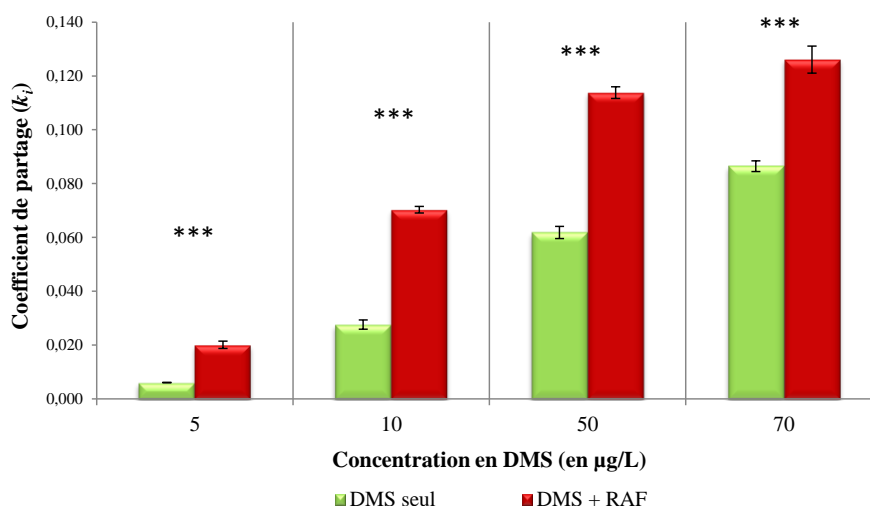


Figure 30 : Impact de l'ajout d'esters sur le coefficient de partage du DMS à des concentrations croissantes en SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; *** : différence significative observée au seuil de 0,1% observée grâce au test de Wilcoxon. Les barres d'erreur représentent l'écart type

Au total, ces esters sont présents à une fraction molaire de $2,7.10^{-3}$, un niveau nettement supérieur à la dilution infinie telle que définie par Alessi. *et al.* (1991). Aussi l'impact de leur présence sur les coefficients de partage du DMS semble tout à fait cohérent avec les données de la bibliographie.

Ces résultats éclairent en partie ceux obtenus lors de la réalisation des profils sensoriels. Ainsi, lorsque le DMS et les esters sont mis en solution ensemble, une augmentation de la présence de

ces deux composantes est retrouvée dans l'espace de tête, justifiant d'une augmentation de stimulation pour le dégustateur, pouvant contribuer à expliquer les effets sensoriels observés.

Ce fait démontre la présence dans la matrice de modifications d'ordre physico-chimiques, et donc d'effets d'ordre pré-sensoriels, apportant de nouveaux éléments dans la compréhension de l'origine des interactions perceptives.

2.2. Les esters hydroxylés

L'effet de la présence du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle d'une part, et du 3-hydroxybutanoate d'éthyle d'autre part au sein de la RAF sur les coefficients de partage des autres esters la constituant a été évalué. Les résultats sont présentés dans la **Figure 31**.

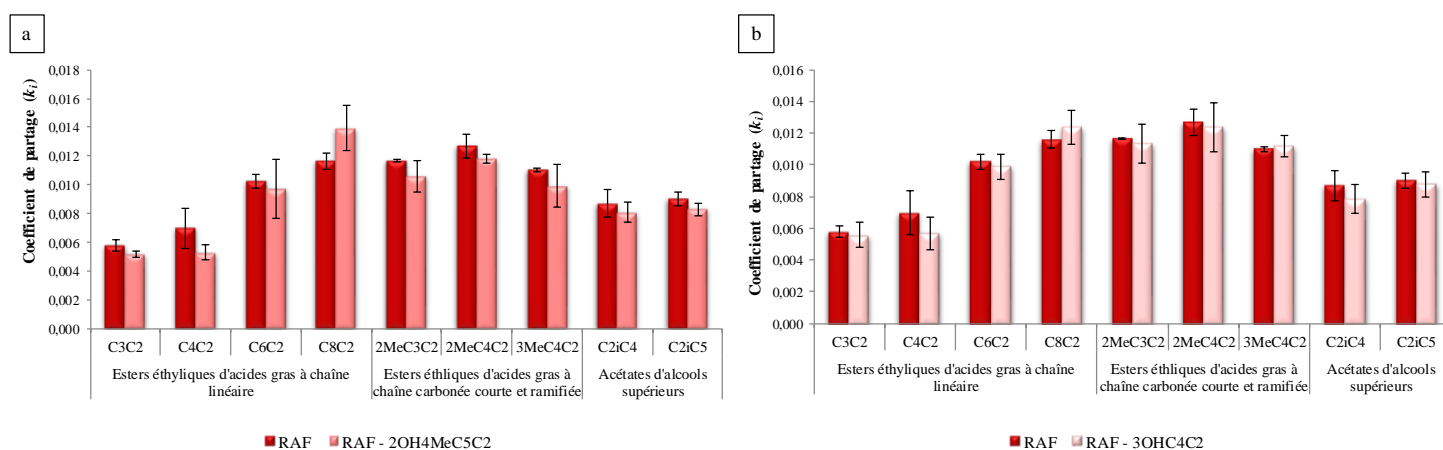


Figure 31: Effet de l'omission au sein de la RAF du (a) 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle ou du (b) 3-hydroxybutanoate d'éthyle sur le coefficient de partage de 9 esters en SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; RA4 : reconstitution aromatique 4 ; RA5 : reconstitution aromatique 5. Les barres d'erreur représentent l'écart type.

C3C2 : propanoate d'éthyle ; C4C2 : butanoate d'éthyle ; C6C2 : hexanoate d'éthyle ; C8C2 : octanoate d'éthyle ; 2MeC3C2 : 2-méthylpropanoate d'éthyle ; 2MeC4C2 : 2-méthylbutanoate d'éthyle ; 3MeC4C2 : 3-méthylbutanoate d'éthyle ; C2iC4 : acétate de 2-méthylpropyle ; C2iC5 : acétate de 3-méthylbutyle.

Ces résultats révèlent que la présence de 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle ou de 3-hydroxybutanoate d'éthyle n'entraîne pas de modification significative de la volatilité des autres esters présents dans la RAF ($p > 0,05$). Nous notons que l'ajout de ces esters hydroxylés se fait à des concentrations relevant de la dilution infinie telle que définie par Alessi en 1991, puisque le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle et le 3-hydroxybutanoate d'éthyle sont additionnés à des fractions molaires respectivement de $6,7 \cdot 10^{-5}$ et $3,6 \cdot 10^{-5}$.

L'effet sensoriel particulier de ces esters hydroxylés, présents à des concentrations largement inférieures à leurs seuils de détection, ne peut donc pas être expliqué par des modifications pré-sensorielles à l'interface entre la matrice et l'espace de tête. On peut émettre, à la vue de leurs structures chimiques proches de celles des autres esters, l'hypothèse d'interactions ayant pour siège les récepteurs olfactifs, et relevant ainsi du niveau sensoriel.

Même si, par le passé, des interactions entre molécules aromatiques et des constituant de la matrice a déjà pu être démontrés, nos résultats indiquent, à notre connaissance pour la première fois, que les arômes peuvent eux aussi interagir avec d'autres molécules volatiles. Ces effets permettent d'apporter un nouvel éclairage sur les mécanismes ayant lieu lors de la perception de molécules volatiles.

III. EFFETS SENSORIELS DUS A LA RÉALISATION DE MÉLANGES EN SOLUTION

Afin de s'affranchir de potentielles interactions dans la matrice entre les composés volatils, Barkat (2005) a élaboré un protocole psychophysique original pour tester un phénomène de masquage olfactif. Afin d'évaluer l'odeur de mélanges binaires, chaque composé a été placé dans un flacon distinct, les deux flacons se trouvant eux même placés dans un plus grand contenant, dont l'odeur était évaluée. Ainsi, l'odeur résultante du mélange provenait d'un mélange de gaz et non d'un mélange de phases liquides des deux composés (Barkat, 2005).

Nous avons repris cette idée en développant un type de verre à 2 compartiments (**Figure 11**, p. 59). De tels verres permettent de placer dans chaque compartiment une des composantes du mélange d'odeurs, et ainsi d'apprécier olfactivement une odeur globale qui n'est pas impactée par les interactions ayant lieu en solution entre ses composantes. Ces verres ont ainsi été utilisés pour comparer les odeurs perçues en fonction du fait que l'on ait effectivement mélangé ou non les composantes des mélanges d'odeurs (**Figure 32**).

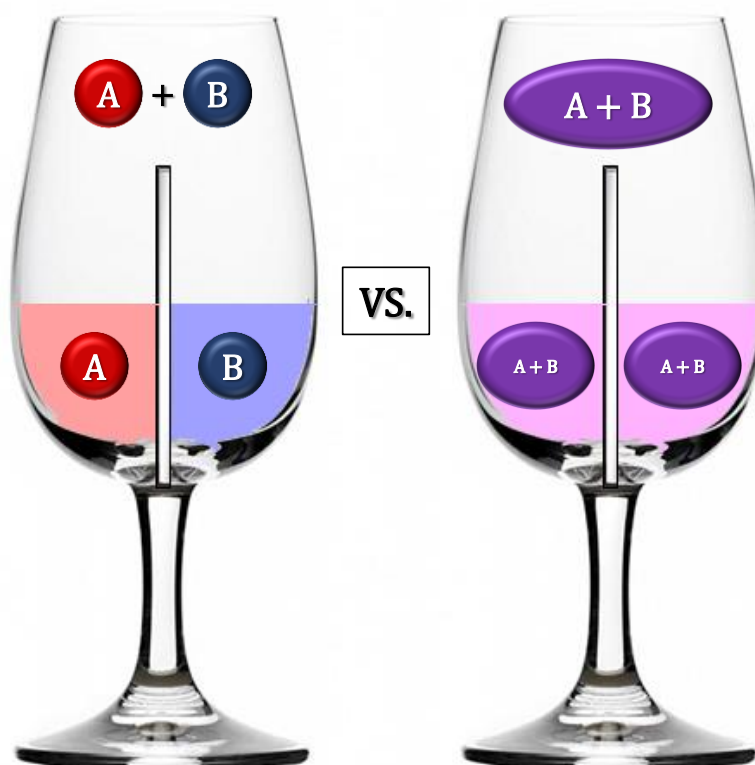


Figure 32 : Modalités comparées en utilisant des verres doubles.

Dans un premier temps, 25 mL de solution hydroalcoolique ont été placés dans chacun des compartiments un à un pendant 1h (temps correspondant au temps moyen pendant lequel se déroule une séance d'analyse sensorielle), et ce pour tous les verres doubles, afin de vérifier qu'aucune perte de liquide n'était observée, ni qu'aucun transfert de matrice ne pouvait avoir lieu d'un compartiment à l'autre.

1. Approches discriminatives

Les reconstitutions aromatiques pour lesquelles des interactions perceptives ont été mises en évidence dans ce travail ont fait l'objet d'une étude complémentaire. L'utilisation des verres doubles permet de comparer l'odeur du mélange de la reconstitution aromatique au mélange de l'odeur de ses constituants. Le **Tableau 34** rassemble les mélanges étudiés grâce à des tests triangulaires et les résultats obtenus.

Tableau 34: Effet de la mise en mélange des composantes de la reconstitution aromatique dans une SH sur la perception globale.

	Echantillons comparés				Différence significative observée au seuil de :
	Modalité 1		Modalité 2		
	Compartiment 1	Compartiment 2	Compartiment 1	Compartiment 2	
Test VD2	A + D + GBL + Ac	RAF	A + D + GBL + Ac + RAF	A + D + GBL + Ac + RAF	N.S
Test VD3	5 µg/L DMS	RAF	5 µg/L DMS + RAF	5 µg/L DMS + RAF	N.S
Test VD4	10 µg/L DMS	RAF	10 µg/L DMS + RAF	10 µg/L DMS + RAF	N.S
Test VD5	50 µg/L DMS	RAF	50 µg/L DMS + RAF	50 µg/L DMS + RAF	**
Test VD6	70 µg/L DMS	RAF	70 µg/L DMS + RAF	70 µg/L DMS + RAF	*
Test VD7	2OH2MeC ₅ C ₂	RAF - 2OH2MeC ₅ C ₂	RAF	RAF	*
Test VD8	3OHC4C ₂	RAF - 3OHC4C ₂	RAF	RAF	N.S

RAF: reconstitution aromatique fruitée; VD : verres doubles ; A: acétoïne; D: diacétyle; GBL: γ -butyrolactone; Ac: acide acétique; DMS: sulfure de diméthyle; ; 2OH2MeC₅C₂ : 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle ; 3OHC₄C₂ : 3-hydroxybutanoate d'éthyle ; * : différence significative observée au seuil de 5% ; ** : différence significative observée au seuil de 1% .

Pour le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle et le DMS (aux plus fortes concentrations testées, 50 et 70 µg/L) le panel est capable de distinguer l'odeur du mélange réalisé en solution de celle résultant de ses 2 constituants ($p < 0,05$).

Les résultats obtenus pour le DMS aux concentrations de 50 et 70 µg/L ne sont pas surprenant à la vue des données obtenues en établissant leurs coefficients de partage (**Figure 29**, p. 121), qui

attestent d'une modification de la volatilité de l'ensemble des constituants lors de la réalisation du mélange.

Les résultats obtenus pour le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle ne peuvent pas être expliqués par les données relatives aux coefficients de partage obtenues. En effet, la présence de ce composé en solution ne modifie pas les coefficients de partage des esters qui ont pu être déterminés ici (**Figure 31**). Toutefois, il n'a pas été possible de déterminer les coefficients de partage de tous les esters présents dans la RAF. Ainsi la différence sensorielle observée peut être liée à un effet pré-sensoriel concernant ces derniers esters ou bien relever pleinement du niveau sensoriel.

Pour les mélanges pour lesquels aucune différence significative n'a pu être montrée, il semble que les effets pré-sensoriels ne soient pas responsables des modifications olfactives observées et que de réels effets sensoriels entrent en jeu.

2. Approches descriptives

Dans les cas où l'odeur du mélange en solution a été distinguée de celle résultant de ses 2 constituants (2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle et DMS à 50 et 70 µg/L), des profils sensoriels ont été établis afin de réaliser une approche qualitative (**Tableau 24**, p. 78, *Profils VD3* à *VD5*). Les analyses descriptives ont porté sur les mêmes échantillons que ceux ayant subi les analyses discriminatives.

Pour le DMS (à 50 µg/L ou à 70 µg/L), le résultat des profils sensoriels est présenté sur la **Figure 33**.

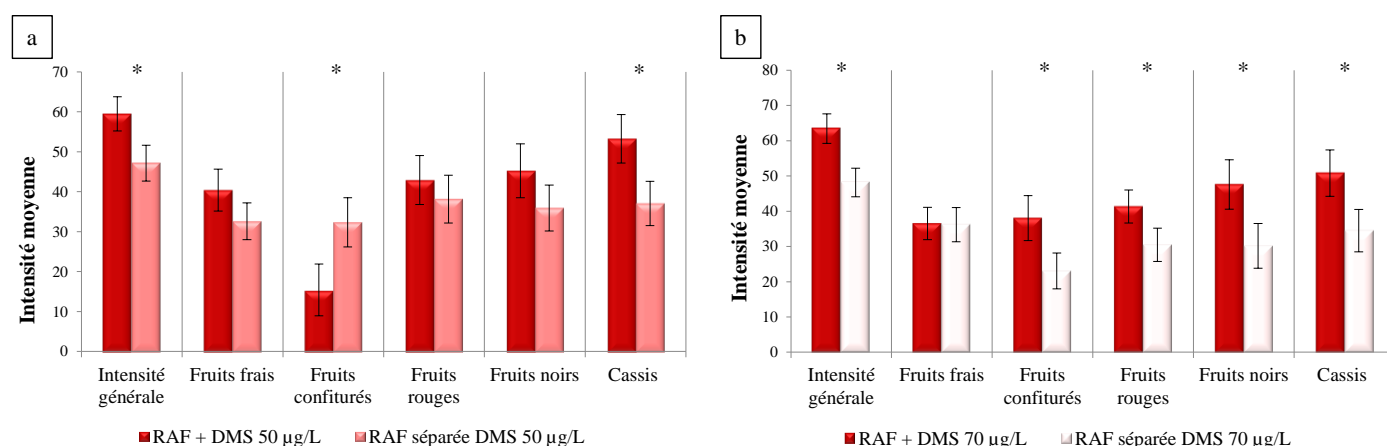


Figure 33: Effet de la mise en mélange des composants du DMS à (a) 50 µg/L ou à (b) 70 µg/L et de la RAF sur la perception qualitative du fruité en SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; * : différence significative au seuil de 5% observée grâce au test de Wilcoxon. Les barres d'erreur représentent l'écart type.

Quand l'effet du DMS est évalué pour une teneur de 50 µg/L, sa mise en mélange physique avec les 13 esters se traduit par une augmentation significative de « l'intensité générale » et de la note « cassis » en comparaison de la modalité où le DMS et les 13 esters occupent chacun un des compartiments du verre (**Figure 33a**, $p < 0,05$). A l'inverse, la réalisation physique du mélange entraîne une diminution significative de la perception de la note de « fruits confiturés » ($p < 0,05$).

Lorsque l'effet du DMS est évalué pour une teneur de 70 µg/L, plus de descripteurs sont impactés qu'à la teneur de 50 µg/L (**Figure 33b**). Sa mise en mélange physique avec les 13 esters se traduit par une augmentation significative de l'intensité de tous les descripteurs impactés (« intensité générale », « fruits confiturés », « fruits rouges », « fruits noirs » et « cassis ») en comparaison de la modalité où le DMS et les 13 esters occupent chacun un des compartiments du verre (**Figure 33b**, $p < 0,05$). A l'exception du descripteur « fruits confiturés », les effets significatifs observés avec 70 µg/L de DMS vont dans le même sens que ceux observés avec 50 µg/L de DMS.

La présence ou non du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle change elle aussi significativement la perception qualitative du mélange odorant (**Figure 34**).

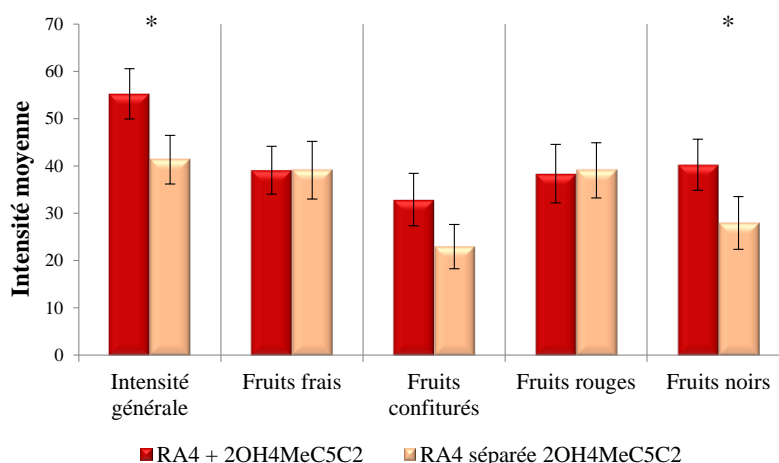


Figure 34 : Effet de la mise en mélange du 2-hydro-4-méthylpentanoate d'éthyle dans la RA4 sur la perception qualitative du fruité en SH.

RA4 : omission du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle de la reconstitution aromatique fruitée ; 2OH4MeC5C2 : 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle ; * : différence significative au seuil de 5% observée grâce au test de Wilcoxon. Les barres d'erreur représentent l'écart type.

Son absence physique au sein de la RAF entraîne une diminution significative de la perception de « l'intensité générale » ainsi que des notes « fruits confiturés », « fruits rouges » et « fruits noirs » ($p < 0,05$, **Figure 34**). Ce résultat suggère donc que des effets au niveau de la matrice peuvent avoir lieu pour cet ester hydroxylé. Le coefficient de partage du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle n'ayant pu être déterminé, l'effet de sa mise en mélange avec les autres esters sur sa volatilité n'a pu être évalué (**Figure 31**). Aussi, ces résultats ne peuvent pas être corrélés avec des données issues d'une autre approche.

IV. CONCLUSION

Les analyses sensorielles mises en œuvre ont permis de confirmer les effets de modulation de la perception des notes fruitées dus à la présence de divers composés, qu'il s'agisse d'effets de synergie ou de masquage. La détermination des coefficients de partage des constituants de ces mélanges a permis de déterminer si ces derniers impactaient la volatilité de leurs constituants. Une approche complémentaire visant à évaluer les conséquences de la mise en mélange de différentes reconstitutions aromatiques composées des composés d'arômes a été entreprise en utilisant des verres à deux compartiments, permettant de comparer l'odeur du mélange au mélange de l'odeur de ses constituants. La composition du mélange gazeux flairé par le dégustateur sera conditionnée, notamment, par la volatilité des constituants qu'ils soient ou non mélange et donc liée à leurs coefficients de partage dans ces conditions respectives.

Pour le phénomène de masquage observé lors de l'addition simultanée d'acétoïne, de diacétyl, de γ -butyrolactone et d'acide acétique, une diminution significative du coefficient de partage de la majorité des esters analysés a pu être montrée, indiquant une réduction de leur présence dans l'espace de tête. Cependant l'évaluation des conséquences du mélange physique des composés à l'aide des verres compartimentés n'a pas permis de conclure sur ces effets, nous interpellant sur le réel impact des effets pré-sensoriels mis en évidence.

Parmi les effets de synergie, l'addition de DMS entraîne une augmentation de la volatilité de la plupart des esters, augmentation d'autant plus marquée que les teneurs en DMS croissent. L'ajout d'esters au DMS entraîne également une augmentation des teneurs en ce dernier dans la phase gazeuse. L'effet sur la volatilité des esters en présence de DMS est d'autant plus surprenant que nous l'observons à des fractions molaires très faibles (de l'ordre de 10^{-7}), relevant de ce qui est communément considéré comme de la dilution infinie. Le recours aux verres compartimentés a permis de montrer que la mise en mélange du DMS et des esters conduisait à des changements olfactifs perceptibles pour des teneurs en DMS supérieures ou égales à 50 $\mu\text{g/L}$.

Les effets de synergie dus aux esters hydroxylés, que sont le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle et le 3-hydroxybutanoate d'éthyle n'ont pas pu être corrélés à une quelconque modification de la volatilité des constituants du mélange fruité. Cependant les coefficients de partage n'ont pas pu être déterminés pour ces esters hydroxylés particuliers, rendant notre

vision de la situation partielle. Le recours aux verres compartimentés ne donne pas les mêmes résultats pour ces deux composés. En effet, il n'est pas possible de distinguer l'échantillon où le 3-hydroxybutanoate d'éthyle est physiquement mélangé aux autres esters de celui où il est placé séparément. De tels comportements laissent penser que l'interaction perceptive l'impliquant relève plutôt du niveau sensoriel. Un tel effet pourrait tout à fait s'expliquer par sa relative analogie structurale avec les autres esters. Pour ce qui est du 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle, au contraire, sa présence physique au sein du mélange conduit à une différence perceptible, potentielle témoin d'un effet pré-sensoriel.

L'ensemble des effets observés sont résumés dans le **Tableau 35**.

Tableau 35 : Origines possibles des interactions perceptives sur la perception d'esters.

Molécules étudiées	Interaction perceptive évaluée sensoriellement	Interaction perceptive observée	Changement physico-chimique observé	Effet sensoriel dû à la mise en solution	Siège de l'interaction perceptive envisagée
Mélange acétoïne, diacétyle, acide acétique et γ -butyrolactone	Esters vs. Esters + acétoïne, diacétyle, acide acétique et γ -butyrolactone	→ Masquage des notes fruits noirs, rouges, frais et confiturés → Augmentation du caractère lacté	Diminution de la libération des esters dans la phase gazeuse en présence d'acétoïne, diacétyle, acide acétique et γ -butyrolactone	Aucun impact significatif	→ Effets pré-sensoriels n'impactent pas la perception → Interaction perceptive due, en partie au moins, à des effets sensoriels
Sulfure de diméthyle (DMS)	Esters vs. Esters + des concentrations croissantes en DMS (5, 10, 50 et 70 $\mu\text{g/L}$)	→ Augmentation des notes fruits noirs et cassis en présence des différentes concentrations en DMS → Diminution de la note fruits rouges à partir de 10 $\mu\text{g/L}$ de DMS présents	→ Augmentation de la volatilité des esters, d'autant plus importante que la concentration en DMS augmente → Augmentation de la volatilité du DMS lors de l'ajout des esters	Effet significatif uniquement pour l'ajout de DMS à 50 et 70 $\mu\text{g/L}$	→ En partie, au moins, des effets pré-sensoriels pour le DMS $\geq 50 \mu\text{g/L}$ → Effets sensoriels pour DMS $< 50 \mu\text{g/L}$, en partie au moins
2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle (2OH4MeC5C2)	Esters vs. Esters - 2OH4MeC5C2	→ Augmentation des notes fruits frais et fruits noirs	Pas de changement de la volatilité des esters	Effet significatif	En partie, au moins, des effets pré-sensoriels
3-hydroxybutanoate d'éthyle (2OHC4C2)	Esters vs. Esters - 3OHC4C2	→ Augmentation des notes fruits frais et rouges	Pas de changement de la volatilité des esters	Aucun impact significatif	Effets sensoriels, en partie au moins

**PARTIE V – LES ALCOOLS SUPÉRIEURS ET L'EXPRESSION
AROMATIQUE FRUITÉE**

I. ÉTUDE DU RÔLE SENSORIEL DES ALCOOLS SUPÉRIEURS

Les alcools supérieurs constituent une famille de molécules connue depuis longtemps dans les vins, bien que leur impact sensoriel n'ait été que très peu étudié. Ribéreau-Gayon *et al.* (2006) évoquent, en fonction de leurs teneurs, un rôle de contributeur à la complexité aromatique, ou de masquage de l'arôme. L'effet aussi bien quantitatif que qualitatif d'alcools supérieurs sur le fruité a donc été évalué grâce à diverses reconstitutions aromatiques élaborées en plaçant en mélange la RAF et plusieurs alcools supérieurs (2-méthylbutan-1-ol, 3-méthylbutan-1-ol, 2-méthylpropan-1-ol, butan-1-ol, et propan-1-ol), à des teneurs conformes aux conditions œnologiques.

1. Effets quantitatifs

1.1. Impact des alcools supérieurs sur le caractère fruité

1.1.1. Perception des alcools supérieurs seuls ou en mélange

Pour chaque composé, l'odeur d'une solution le contenant à des concentrations moyennes retrouvées dans les vins rouges a été comparée à celle de la solution hydroalcoolique (**Tableau 2**, p. 56). Parmi les ajouts d'alcools supérieurs effectués à la RAF de manière isolée ou en mélange, seuls trois ont été perçus lors de la réalisation de tests triangulaires ($p < 0,05$). Il s'agit de celui du mélange de l'ensemble des alcools supérieurs, ainsi que de ceux isolés du 3-méthylbutan-1-ol et du butan-1-ol, comme spécifié dans le **Tableau 36** (*tests 2, 5 et 6*). Les ajouts individuels des trois autres alcools supérieurs ne sont, quant à eux, pas détectés par le panel ($p > 0,05$).

Tableau 36 : Impact olfactif de l'ajout des alcools supérieurs individuellement ou en mélange dans la RAF.

	RAF	2MB	3MB	2MP	P	B	Différence significative observée au seuil de :
RAF	x	-	-	-	-	-	
Test 1	x	x	-	-	-	-	N.S
Test 2	x	-	x	-	-	-	***
Test 3	x	-	-	x	-	-	N.S
Test 4	x	-	-	-	x	-	N.S
Test 5	x	-	-	-	-	x	*
Test 6	x	x	x	x	x	x	***

x: composé présent; -: composé omis; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; 2MB : 2-méthylbutan-1-ol ; 3MB : 3-méthylbutan-1-ol ; 2MP : 2-méthylpropan-1-ol ; P : propan-1-ol ; B : butan-1-ol ; N.S : absence de différence significative ; * : significatif au seuil de 5% ; *** : significatif au seuil de 0,1%.

Afin d'estimer si les ajouts individuels réalisés relèvent des domaines de l'infra ou du supraliminaire, les odeurs de solutions hydroalcooliques contenant isolément chacun de ces alcools supérieurs ont été comparées à la matrice hydroalcoolique. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 37**. Seulement deux composés semblent se trouver à des concentrations supraliminaires : le 2-méthylbutan-1-ol et le 3-méthylbutan-1-ol (*tests 7 et 8*, $p < 0,05$). Ces observations sont en accord avec les seuils de détection en solution hydroalcoolique (10 % v/v) rapportées dans la littérature qui sont de 30 mg/L pour le 3-méthylbutan-1-ol et de 40 mg/L pour le 2-méthylbutan-1-ol (Ferreira *et al.*, 2000; Guth, 1997; Vilanova and Martínez, 2006). Pour les trois autres composés, que sont le 2-méthylpropan-1-ol, le propan-1-ol et le butan-1-ol (*tests 9 à 11*), le panel n'a pas perçu de différence significative lors des tests triangulaires ($p < 0,05$), laissant supposer que ces molécules sont en concentrations infra liminaires. Ces résultats sont en accord avec les données bibliographiques pour le propan-1-ol et le butan-1-ol, qui ont respectivement des seuils de détection de 306 et 150 mg/L (dans une solution hydroalcoolique 10 % v/v, Peinado *et al.*, 2004). En revanche, le 2-méthylpropan-1-ol n'est pas perçu par le panel alors qu'il est présent à une concentration 2,5 fois plus forte que le seuil de détection rapporté dans la littérature (dans une solution hydroalcoolique 10 % v/v, Guth, 1997). Ceci peut être expliqué par le fait que les valeurs observées pour les seuils de détection sont extrêmement variables. En effet, de nombreux facteurs peuvent influencer le résultat de l'évaluation sensorielle, comme par exemple les facteurs génétiques des sujets, la familiarité avec l'échantillon proposé, l'environnement de la séance de dégustation (température de la salle, verre utilisé, ...), la température de l'échantillon, la taille du jury, de la méthodologie utilisée... (Pineau *et al.*, 2007; Tempere *et al.*, 2011, 2012).

Tableau 37 : Impact olfactif de l'ajout individuel des alcools supérieurs au sein de la SH.

	RAF	2MB	3MB	2MP	P	B	Différence significative observée au seuil de
SH	-	-	-	-	-	-	
Test 7	-	x	-	-	-	-	***
Test 8	-	-	x	-	-	-	***
Test 9	-	-	-	x	-	-	N.S
Test 10	-	-	-	-	x	-	N.S
Test 11	-	-	-	-	-	x	N.S

x: composé présent; -: composé omis; SH: solution hydroalcoolique; RAF: reconstitution aromatique fruitée; 2-méthylbutan-1-ol; 3MB: 3-méthylbutan-1-ol; 2MP: 2-méthylpropan-1-ol; P: propan-1-ol; B: butan-1-ol; N.S: absence de différence significative; ***: significatif au seuil de 0,1 %.

Pour conclure, cette approche a permis de montrer l'impact olfactif de l'ajout de deux alcools supérieurs dans la RAF ($p < 0,05$). L'un était imaginable, puisque le 3-méthylbutan-1-ol a été évalué à des concentrations supraliminaires (plusieurs fois son seuil de détection selon Guth, 1997). L'autre l'était beaucoup moins puisque nous avons constaté l'effet du butan-1-ol à des concentrations très nettement infraliminaires, laissant suggérer l'existence d'interactions perceptives particulières (Peinado *et al.*, 2004).

1.1.2. Seuils de détection des alcools d'intérêt

Les seuils de détection du 3-méthylbutan-1-ol et du butan-1-ol ont été mesurés dans les matrices utilisées (**Tableau 17**, p. 70). Le seuil du 3-méthylbutan-1-ol est ainsi établi à 29,6 mg/L en solution hydroalcoolique et à 30,6 mg/L en RAF, tandis que celui du butan-1-ol est lui évalué à 368 mg/L et 458 mg/L respectivement en solution hydroalcoolique et dans la RAF (**Figure 35**). Que ce soit en solution hydroalcoolique ou en RAF, les seuils de ces alcools supérieurs sont du même ordre de grandeur, montrant que le milieu n'impacte pas significativement leur détection (**Figure 35**, $p > 0,05$). Il est ainsi relativement surprenant de ne pas observer de différence au niveau des seuils de détection lorsque la complexité de la matrice augmente.

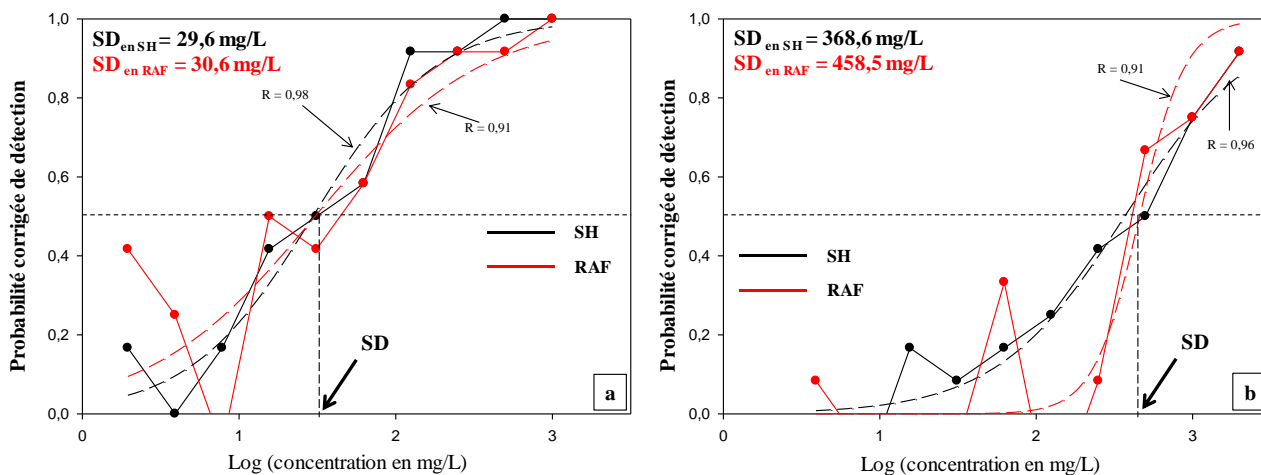


Figure 35 : Probabilité de détection du (a) 3-méthylbutan-1-ol et du (b) butan-1-ol en SH et dans la RAF.

SD : seuil de détection ; SH : solution hydroalcoolique ; RAF : reconstitution aromatique fruitée.
Les courbes représentent les taux de réponses en fonction de la concentration et sont tracées selon une fonction sigmoïde.

Pour le 3-méthylbutan-1-ol, ces données sont en accord avec celles rapportées en solution hydroalcoolique (10% v/v éthanol) par Guth (1997). Ce composé paraît ainsi être ajouté à une concentration 6 fois supérieure à son seuil de détection, et ce quelle que soit la matrice utilisée.

Le seuil de détection du butan-1-ol, déterminé en solution hydroalcoolique, est plus de deux fois supérieur à celui rapporté dans une matrice similaire (10% Vol. et à pH= 3,5) par Peinado *et al.* (2004). De manière globale, ces résultats confirment l'absence d'impact direct du butan-1-ol aux teneurs où il a été testé, et ne permettent donc pas d'expliquer, via de tels effets, son impact sensoriel lorsqu'il est ajouté à la RAF à sa concentration moyenne trouvée dans les vins rouges (Tableau 36, test 5).

1.1.3. *Seuils de détection particuliers*

a. « Seuils » en présence des composés d'intérêts

Le seuil du pool fruité a été évalué dans une solution hydroalcoolique, puis dans la même solution additionnée soit de 3-méthylbutan-1-ol (290 mg/L), soit de butan-1-ol (2 mg/L) (Tableau 19, p. 71, seuils 9 et 10). Dans les deux cas, la présence de chacun des composés entraîne une diminution du « seuil » de détection du pool fruité, montrant ainsi la contribution quantitative de ces composés pris séparément sur la perception (Figure 36). Ainsi, le rapport entre les « seuils » du pool en solution hydroalcoolique et dans la même solution additionnée de

l'un des deux alcools est de 4,4 en présence de 3-méthylbutan-1-ol ($p < 1\%$), et de 7,64 en présence de butan-1-ol ($p < 0,1\%$). Le comportement du butan-1-ol est d'autant plus intéressant qu'il provoque une diminution du « seuil » de la reconstitution aromatique et ce même s'il est présent à une teneur nettement inférieure à son seuil de détection. Ainsi, ce composé joue un rôle d'exhausteur de l'arôme fruité, via des interactions perceptives remarquables.

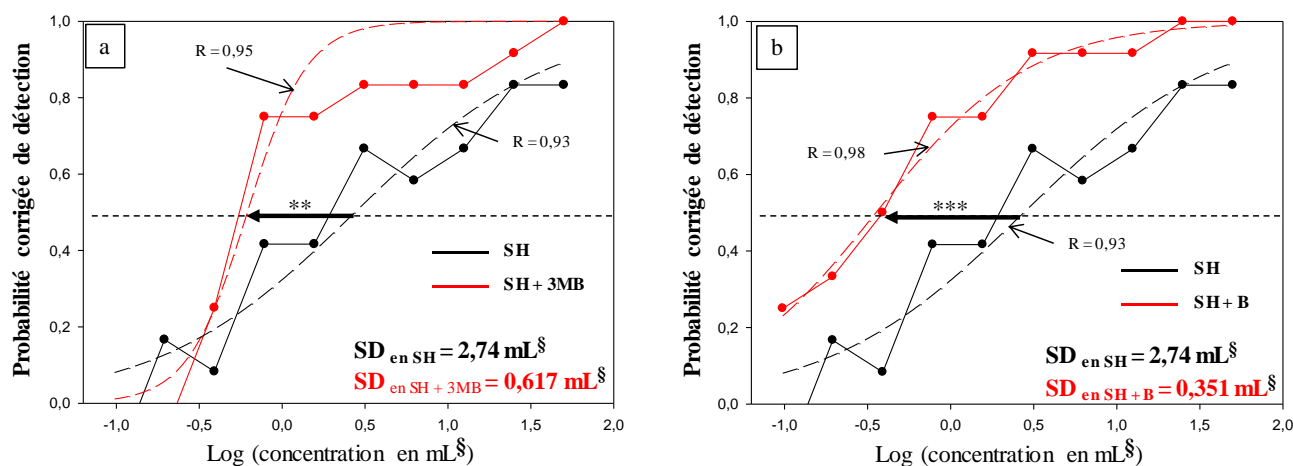


Figure 36 : Effet de l'addition du (a) 3-méthylbutan-1-ol et du (b) butan-1-ol sur la probabilité de détection de la RAF.

SD : seuil de détection ; SH : solution hydroalcoolique ; 3MB : 3-méthylbutan-1-ol ; B : butan-1-ol ; ** : différence significative observée au seuil de 1% ; *** : différence significative observée au seuil de 0,1 %.

§ : exprimée en mL de reconstitution fruitée diluée dans 50 mL de matrice. Les courbes représentent les taux de réponses en fonction de la concentration et sont tracées selon une fonction sigmoïde.

Des effets similaires ont déjà été rapportés dans la littérature, comme, par exemple, l'ajout de sulfure de diméthyle (DMS) à une concentration supraliminaire dans une reconstitution fruitée qui abaisse lui-aussi le « seuil » de détection de cette dernière (Lytra *et al.*, 2014b).

Afin d'expliquer si la contribution quantitative du butan-1-ol à la diminution du seuil de détection du pool fruité correspond, elle, à un simple phénomène d'additivité ou bien à un effet d'hyper-addition, l'impact de sa présence sur l'odeur du mélange a été évalué et les données obtenues ont été comparées aux données théoriques émanant du modèle de Feller (Feller, 1968). Ce modèle peut effectivement s'appliquer ici puisque la RAF constitue un principe odorant fruité et que le mélange de celle-ci avec le composé d'intérêt correspond à un mélange binaire.

Le calcul de la probabilité de détection estimée par le modèle de Feller est présenté dans le **Tableau 38**.

Tableau 38 : Exemple de calcul de la probabilité de détection de la RAF en SH additionnée du butan-1-ol (2 mg/L) dans le verre "positif" : valeurs obtenues expérimentalement et estimées selon le modèle de Feller

p (butan-1-ol) seul	p (RAF) seule	p (butan-1-ol + RAF) expérimentale	p (RAF) calculée en accord avec le modèle additif de Feller
Avant le mélange		Après le mélange	
Calculée et fixée	= ((3* proportion de réponses correctes) - 1) / 2	= p (RAF) + p(butan-1-ol) - p(RAF) p(butan-1-ol)	
0.0040261	-0.1	-0.083	-0.095
0.0040261	0.1	-0.083	0.103
0.0040261	0.4	0.083	0.4027
0.0040261	0.7	0.75	0.701
0.0040261	1	0.833	1
0.0040261	1	0.916	1
0.0040261	1	1	1
0.0040261	1	1	1
0.0040261	1	1	1
0.0040261	1	1	1

Théoriquement pour le phénomène d'addition, la probabilité de détection du mélange p(butan-1-ol + RAF) doit être identique à $p(\text{butan-1-ol}) + p(\text{RAF}) - p(\text{butan-1-ol}) * p(\text{RAF})$, où p(butan-1-ol) représente la probabilité de détection du butan-1-ol et p(RAF) représente la probabilité de détection de la RAF. Si la probabilité de détection théorique ($p(\text{butan-1-ol}) * p(\text{RAF})$) pour le mélange est supérieure à la probabilité de détection expérimentale, cela indique un effet de suppression. Une probabilité de détection inférieure indique un effet d'hyper-addition.

Les courbes psychométriques de la probabilité de détection estimée par le modèle de Feller et expérimentale ont été établies puis comparées. La probabilité de détection expérimentale de la reconstitution élaborée avec la RAF en présence du butan-1-ol n'est pas statistiquement différente de celle estimée par le modèle de Feller (**Figure 37**, $p > 0,05$). Ce résultat révèle un simple effet d'addition quand ce composé est ajouté au pool fruité. Des ajouts de composés à des teneurs inférieures à leurs seuils de détection entraînant des effets d'addition ou de synergie ont déjà été décrits dans la littérature. En effet, des comportements similaires ont été reportés par le passé, et notamment pour le propanoate d'éthyle et l'acétate de butyle qui voient leur ajout à des

concentrations infraliminaires à un pool fruité générer un simple effet d'addition (Lytra *et al.*, 2013).

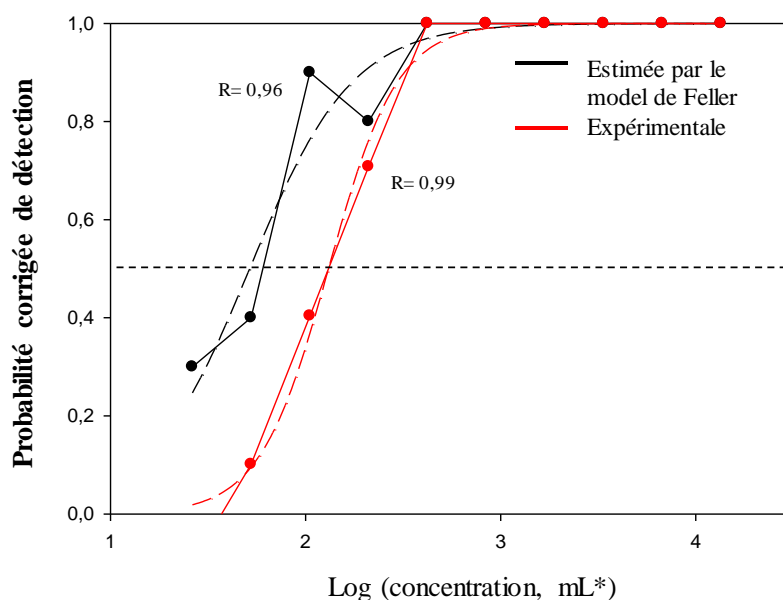


Figure 37 : Probabilités de détection la RAF déterminées expérimentalement et calculées selon le modèle de Feller.

* : exprimée en mL de reconstitution fruitée diluée dans 50 mL de matrice. Les courbes représentent les taux de réponses en fonction de la concentration et sont tracées selon une fonction sigmoïde.

b. Seuils de détection dans le mélange des alcools

Le « seuil » du pool fruité a été apprécié dans un mélange comprenant les cinq alcools supérieurs à diverses concentrations représentatives de la réalité œnologique (**Tableau 19**, p. 71, Seuils 11 à 13). Comme représenté sur la **Figure 38**, lorsque la matrice a été enrichie en alcools supérieurs à des basses, moyennes, puis hautes concentrations, le « seuil » de détection du pool fruité a été augmenté, cette augmentation du « seuil n'étant significative que lorsque les alcools sont ajoutés à des concentrations hautes ($p = 1\%$).

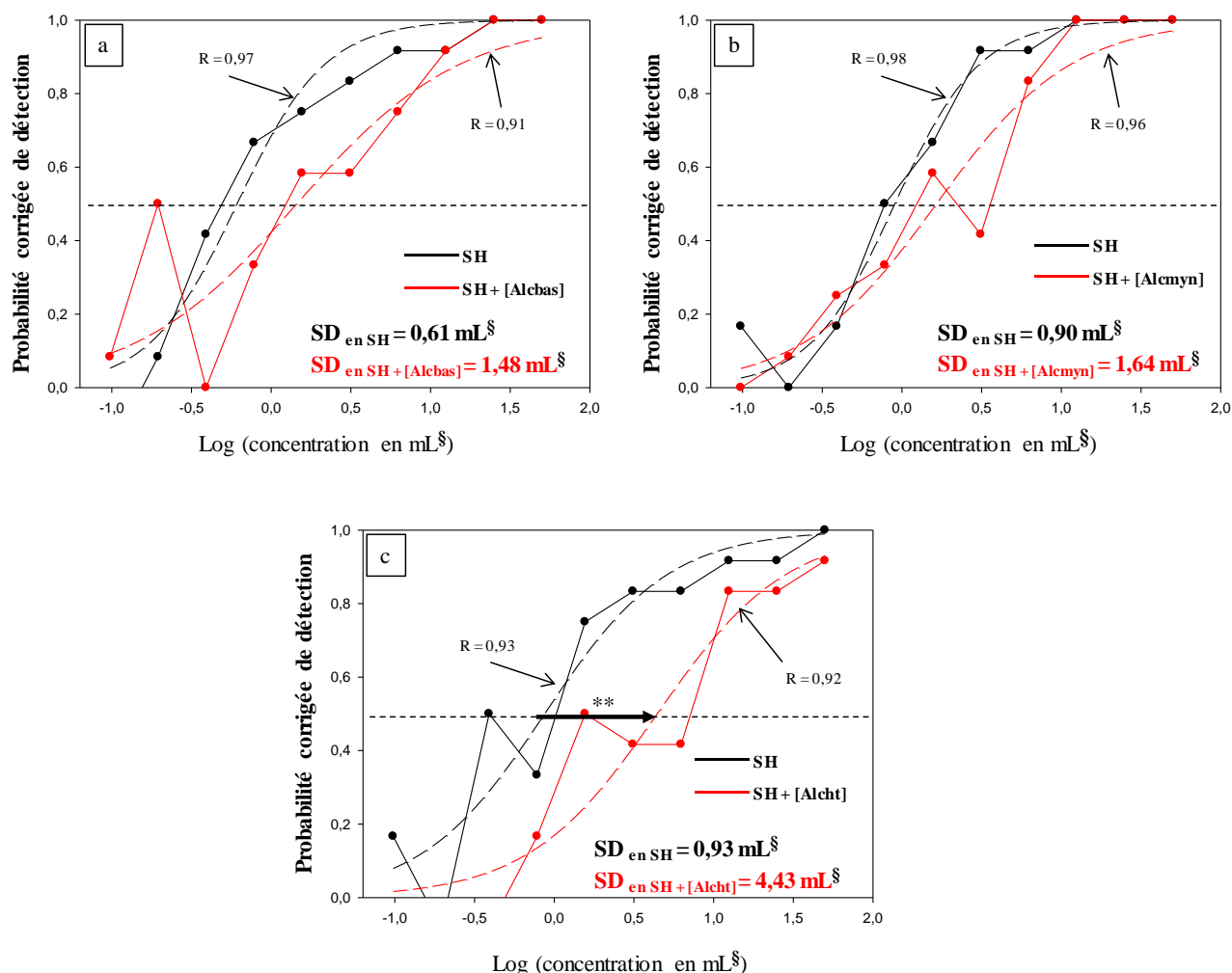


Figure 38 : Effet de l'addition des 5 alcools supérieurs aux concentrations (a) basses, (b) moyennes et (c) hautes sur la probabilité de détection de la RAF dans la SH.

SD : seuil de détection ; SH : solution hydroalcoolique ; [Alcbas] : alcools supérieurs aux concentrations basses retrouvées dans les vins rouges ; [Alcmyn] : alcools supérieurs aux concentrations moyennes retrouvées dans les vins rouges ; [Alcht] : alcools supérieurs aux concentrations hautes retrouvées dans les vins rouges ; ** : différence significative observée au seuil de 1%.

§ : exprimée en mL de reconstitution fruitée diluée dans 50 mL de matrice. Les courbes représentent les taux de réponses en fonction de la concentration et sont tracées selon une fonction sigmoïde.

Ces résultats témoignent que l'ajout d'alcools supérieurs, à des teneurs correspondant aux concentrations élevées retrouvées dans les vins rouges, sont à l'origine d'une diminution de la détection du pool fruité. Des effets semblables ont déjà pu être décrits dans la littérature. Ainsi, Romano *et al.* (2009) ont observé que l'ajout d'acide isovalérique et d'acide isobutyrique provoquait un masquage de la perception des éthylphénols. Le seuil de détection était alors augmenté de 3 fois lorsque le vin était additionné de ces acides carboxyliques (Romano *et al.*, 2009).

Certains auteurs ont démontré que le pouvoir de masquage de composés présents à des concentrations supraliminaires était positivement corrélé à la complexité chimique ou perceptive de la molécule masquante (Cain, 1975). Ceci pourrait donc expliquer le comportement des 5 alcools supérieurs qui, de par leur complexité aromatique, vont masquer les autres composés présents dans la matrice. Il a également été montré que la complexité chimique d'un mélange odorant pouvait influencer la nature de l'interaction perceptive mise en évidence (Laing *et al.*, 1994; Stevens, 1997). Il est ainsi plus facile d'observer des effets perceptifs de masquage ou de suppression dans des mélanges contenant plus de 2 composés odorants en comparaison de mélanges binaires.

1.2. Hiérarchisation du comportement des alcools supérieurs au sein du mélange fruité

L'ensemble des tests d'omission d'alcools supérieurs (isolés ou multiples) réalisés à partir de la reconstitution complète contenant l'ensemble des esters et des alcools objets de cette étude sont présentés dans le **Tableau 39**.

Toutes les omissions impliquant le 3-méthylbutan-1-ol sont significativement perçues au seuil de 0,1% (*tests 13, 17, 21 à 23, 27 à 29, et 33 à 35*). Elles démontrent l'importance de ce composé dans le mélange global des alcools supérieurs avec la RAF.

Le 2-méthylbutan-1-ol montre un comportement intéressant lorsqu'il est omis simultanément avec le 2-méthylpropan-1-ol (*test 18*, $p < 0,05$), avec le 2-méthylpropan-1-ol et le butan-1-ol (*test 31*, $p < 0,05$) et avec le propan-1-ol et le butan-1-ol (*test 32*, $p < 0,05$). Cependant, lorsqu'il est omis seul de la reconstitution complète, il n'est pas significativement perçu par le panel (*test 12*, $p > 0,05$).

Tableau 39 : Impact olfactif de l'omission de 1 ou plusieurs alcools supérieurs sur la perception de la reconstitution complète.

		RAF	2MB	3MB	2MP	P	B	Différence significative observée au seuil de :
Reconstitution complète		x	x	x	x	x	x	
Omission de 1 composé	Test 12	x	-	x	x	x	x	N.S
	Test 13	x	x	-	x	x	x	***
	Test 14	x	x	x	-	x	x	N.S
	Test 15	x	x	x	x	-	x	N.S
	Test 16	x	x	x	x	x	-	N.S
Omission de 2 composés	Test 17	x	-	-	x	x	x	***
	Test 18	x	-	x	-	x	x	**
	Test 19	x	-	x	x	-	x	N.S
	Test 20	x	-	x	x	x	-	N.S
	Test 21	x	x	-	-	x	x	***
	Test 22	x	x	-	x	-	x	***
	Test 23	x	x	-	x	x	-	***
	Test 24	x	x	x	-	-	x	N.S
	Test 25	x	x	x	-	x	-	N.S
	Test 26	x	x	x	x	-	-	N.S
Omission de 3 composés	Test 27	x	-	-	-	x	x	***
	Test 28	x	-	-	x	-	x	***
	Test 29	x	-	-	x	x	-	***
	Test 30	x	-	x	-	-	x	N.S
	Test 31	x	-	x	-	x	-	**
	Test 32	x	-	x	x	-	-	**
	Test 33	x	x	-	-	-	x	***
	Test 34	x	x	-	-	x	-	***
	Test 35	x	x	-	x	-	-	***
	Test 36	x	x	x	-	-	-	N.S
Omission de 4 composés	Test 37	x	x	-	-	-	-	*
	Test 38	x	-	x	-	-	-	*
	Test 39	x	-	-	x	-	-	***
	Test 40	x	-	-	-	x	-	***
	Test 41	x	-	-	-	-	x	***

x: composé présent; -: composé omis; 2-méthylbutan-1-ol; RAF : reconstitution aromatique fruitée; 3MB : 3-méthylbutan-1-ol; 2MP : 2-méthylpropan-1-ol; P : propan-1-ol; B : butan-1-ol; N.S : absence de différence significative; * : significatif au seuil de 5%; ** : significatif au seuil de 1%; *** : significatif au seuil de 0,1%.

L'ensemble de nos données quantitatives montrent néanmoins que le comportement du 3-méthylbutan-1-ol ne peut pas résumer à lui seul les effets perceptifs dus au mélange des 5 alcools supérieurs. En effet, les résultats obtenus lors de l'établissement des « seuils » de

détection particuliers montrent que ce composé ne provoque pas le même effet que le mélange des alcools supérieurs sur la RAF. La présence de 3-méthylbutan-1-ol conduit à une diminution du seuil de détection particulier de la RAF alors que celle des cinq alcools supérieurs entraîne elle une augmentation de ce même seuil.

2. Effets qualitatifs

2.1. Etablissement de profils sensoriels en milieu synthétique et complexe

Des analyses descriptives des alcools d'intérêt et du mélange des alcools ont été réalisées au préalable par le panel 2. Les descripteurs ayant été sélectionnés dans un premier temps étaient les suivants : « intensité générale », « fruits frais », « fruits confiturés » et « butyrique ». Après une première série de profils, il a été décidé de rajouter le descripteur « solvant ».

2.1.1. Effets de l'ajout des molécules d'intérêts

Dans un premier temps, l'impact sur la perception qualitative de la RAF des molécules ayant montré un comportement intéressant a été évalué en solution hydroalcoolique. L'ajout de butan-1-ol dans la RAF augmente significativement la perception de l'intensité des notes de « fruits frais » (**Figure 39a**, $p < 0,001$) et « fruits confiturés » (**Figure 39a**, $p < 0,01$). Le 3-méthylbutan-1-ol conduit lui à une augmentation significative de « l'intensité générale » et de la note « butyrique », ainsi qu'une diminution significative du caractère « fruits frais » (**Figure 39b**, $p < 0,05$). Ces résultats pour les notes fruitées dans le cas du butan-1-ol sont en accord avec ceux observés lors des seuils de détection particuliers. Des observations similaires au comportement du butan-1-ol ont déjà été soulignées dans la littérature lors l'ajout de molécules à des concentrations inférieures à leurs seuils de détection, molécules engendrant une augmentation des notes fruitées (Cameleyre *et al.*, 2017; Lytra *et al.*, 2012a, 2012b, 2013, 2014b, 2015).

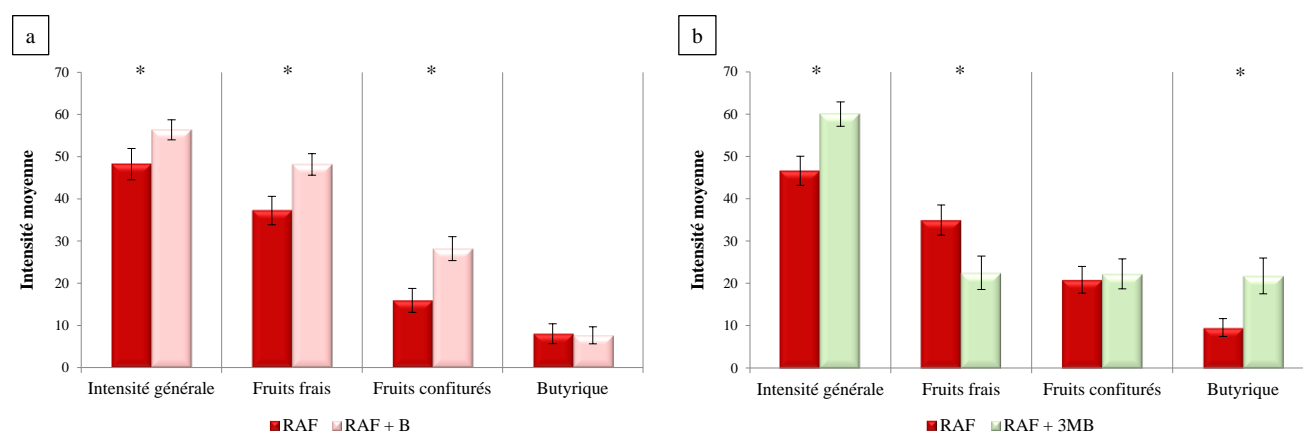


Figure 39 : Effet de l'ajout de (a) butan-1-ol et (b) 3-méthylbutan-1-ol sur la perception de la RAF dans la SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; 3MB : 3-méthylbutan-1-ol ; B : butan-1-ol ; ** : différence significative observée au seuil de 1% grâce au test de Wilcoxon ; *** : différence significative observée au seuil de 0,1 % grâce au test de Wilcoxon. Les barres d'erreurs indiquent l'écart type.

2.1.2. Rôle des alcools supérieurs sur la perception qualitative fruitée

a. *En solution hydroalcoolique*

L'effet de l'addition du mélange des cinq alcools à la RAF en solution hydroalcoolique a également été évalué à différents niveaux de concentrations. L'ajout de ces alcools conduit à des effets présentés dans la **Figure 40** : les notes « solvant » et « butyrique » du mélange sont toujours significativement accrues lors de l'ajout des alcools supérieurs (**Figure 40**, $p < 0,01$). L'intensité olfactive de la note « fruits frais » est, elle, significativement diminuée et ce quelle que soit la teneur à laquelle les alcools sont ajoutés (**Figure 40**, $p < 0,05$). Pour les caractères « solvant » et « butyrique », aucune augmentation significative de leur perception n'est observée avec l'augmentation des teneurs en alcools supérieurs dans la matrice (**Figure 40**, $p > 0,05$). Pour la note « fruits confiturés », aucun impact significatif n'a pu être montré lors de l'ajout des différentes teneurs en alcools ($p > 0,05$).

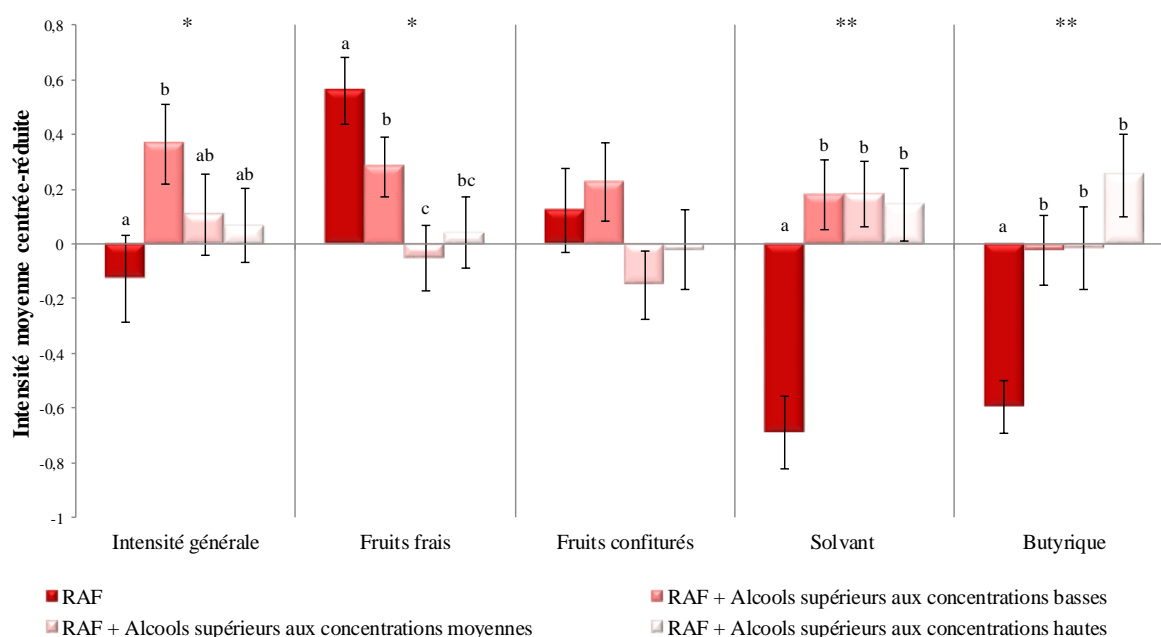


Figure 40 : Effet de l'ajout des 5 alcools supérieurs à différentes teneurs sur la perception de la RAF dans la SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; ** : différence significative observée au seuil de 1%. Les lettres représentent les différents groupes statistiques obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis. Les barres d'erreurs indiquent l'écart type.

b. Dans du vin rouge désaromatisé

Les mêmes tests réalisés dans du vin rouge désaromatisé montrent des résultats similaires (**Figure 41**). En effet, la note de « fruits frais » présente une diminution significative de sa perception lors de l'ajout d'alcools supérieurs aux teneurs basses et moyennes retrouvées dans les vins rouges (**Figure 41**, $p < 0,05$). Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la complexité de la matrice, entraînant une diminution de la perception des composés présents. Des études ont ainsi mis en évidence que des composés non-volatils (polyphénols, tanins, molécules à haut poids moléculaire, ...) pouvaient significativement impacter la perception des arômes dans le vin, en augmentant l'intensité de certains caractères et/ou diminuant l'intensité de la perception d'autres (Frank *et al.*, 2011; Lorrain *et al.*, 2013). Pour les descripteurs « solvant » et « butyrique », le même effet qu'en solution hydroalcoolique est observé, avec une augmentation significative de la perception de ces notes lors de l'ajout d'alcools supérieurs ($p < 0,01$), même si l'augmentation de leurs teneurs ne génère pas d'augmentation de la perception de ce caractère (**Figure 41**).

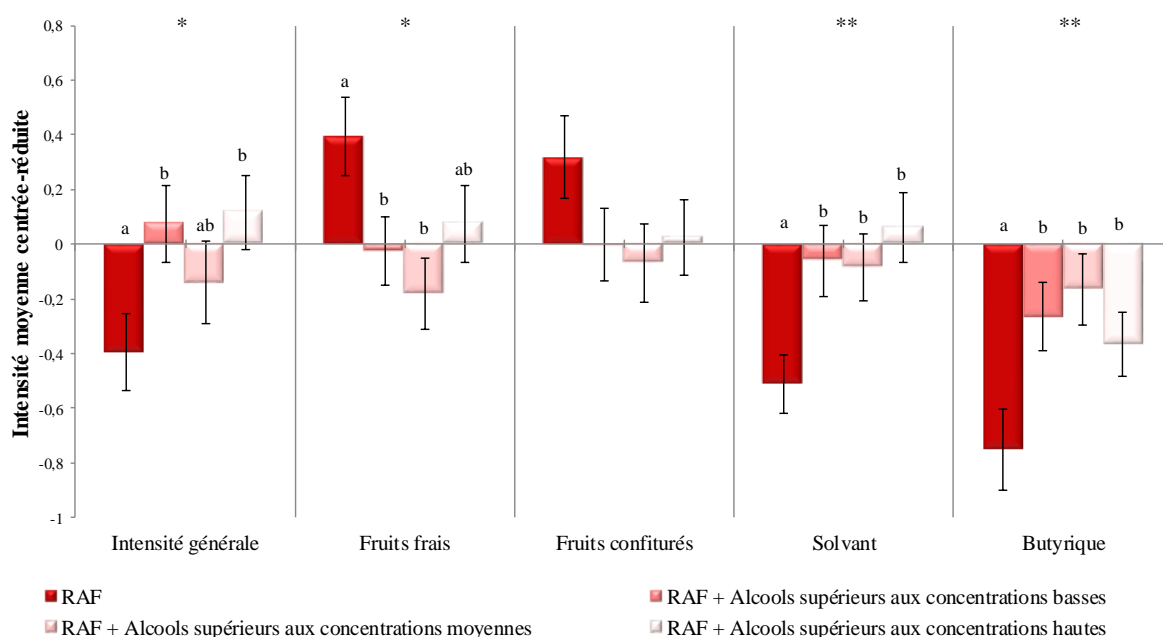


Figure 41 : Effet de l'ajout des 5 alcools supérieurs à différentes teneurs sur la perception de la RAF en vin rouge désaromatisé.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; ** : différence significative observée au seuil de 1%. Les lettres représentent les différents groupes statistiques obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis. Les barres d'erreurs indiquent l'écart type.

c. Dans du vin rouge

L'évaluation de l'impact qualitatif des alcools supérieurs a également été réalisée dans un vin rouge commercial. Celui-ci a été sélectionné pour ses faibles teneurs en alcools supérieurs après dosage (**Tableau 40**). Chaque alcool supérieur a ensuite été additionné de manière à atteindre des teneurs faibles, moyennes et élevées retrouvées dans les vins rouges (**Tableau 2**, p. 56).

Tableau 40 : Teneurs en alcools supérieurs retrouvées dans un vin rouge commercial (Vieux Carion, Merlot).

	2MB	3MB	2MP	P	B
Concentration retrouvée dans le vin rouge (mg/L)	44 ± 2	202 ± 4	37 ± 2	18 ± 1	N.D

N.D : non-déecté ; 2MB : 2-méthylbutan-1-ol ; 3MB : 3-méthylbutan-1-ol ; 2MP : 2-méthylpropan-1-ol ; P : propan-1-ol ; B : butan-1-ol.

Les ajouts d'alcools supérieurs entraînent plusieurs effets (**Figure 42**). Pour les composantes fruitées, une augmentation significative du caractère « fruits frais » est observée lors de l'ajout des alcools supérieurs aux plus faibles concentrations ($p < 0,05$), ainsi qu'une diminution significative de la note « fruits confiturés » aux plus fortes teneurs en alcools ($p < 0,05$).

Concernant les descripteurs « solvant » et « butyrique », une augmentation significative de ces caractères est mise en évidence, augmentation d'autant plus importante que les quantités en alcools ajoutés s'intensifient (**Figure 42**, $p < 0,01$). Cette différence par rapport aux précédentes matrices évaluées peut être due tout d'abord à la complexité aromatique d'un vin, ainsi qu'à la présence de la fraction non-volatile, dont les nombreux composés peuvent interagir avec les molécules volatiles (Pozo-Bayón and Reineccius, 2009; Robinson *et al.*, 2009; Villamor and Ross, 2013).

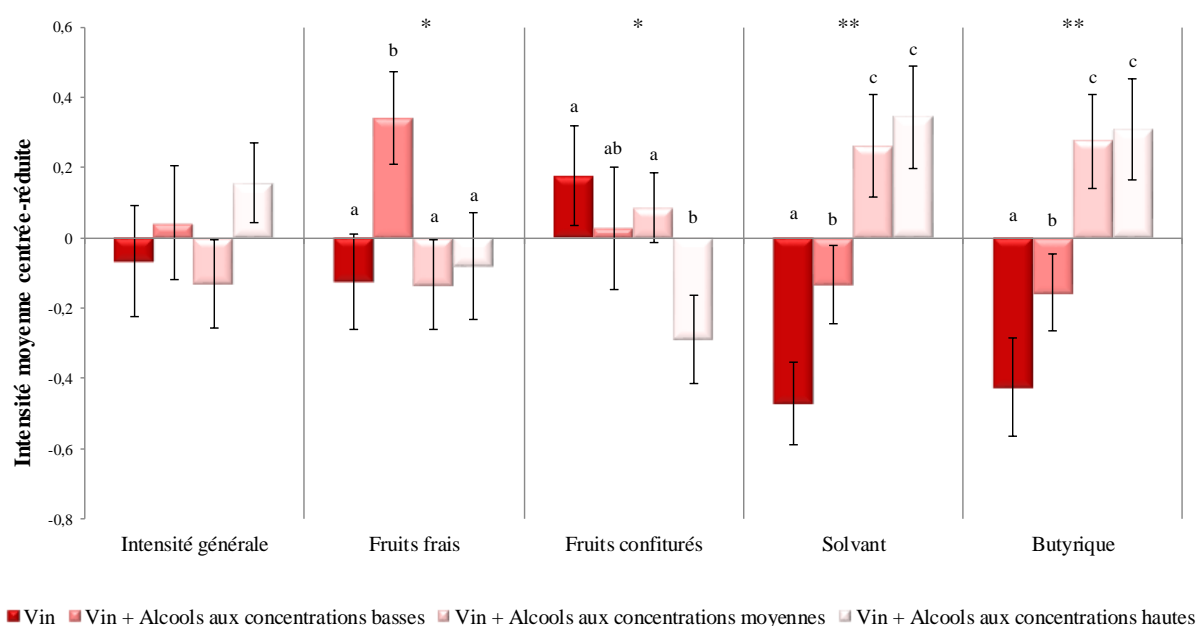


Figure 42 : Effet de l'ajout des 5 alcools supérieurs à différentes teneurs sur la perception d'un vin rouge commercial.

** : différence significative observée au seuil de 1%. Les lettres représentent les différents groupes statistiques obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis. Les barres d'erreurs indiquent l'écart type.

2.2. Modélisation du comportement des alcools supérieurs grâce au modèle de Patte et Laffort

Afin de qualifier avec précision l'effet de l'ajout de ces différentes molécules, une évaluation du comportement des mélanges a été effectuée à l'aide du modèle proposé par Patte et Laffort (1979). Ce modèle s'appliquant aux mélanges binaires, nous avons donc considéré deux entités distinctes, rassemblées pour leurs analogies d'odeurs : une composante « fruitée » et une composante « alcools supérieurs ».

2.2.1. Effets des alcools supérieurs d'intérêt

Dans un premier temps, l'impact de l'ajout isolé de 3-méthylbutan-1-ol ou de butan-1-ol a été évalué (**Figure 43**).

La position du point expérimental sur le graphique reflète le niveau d'interaction. Ainsi, pour le butan-1-ol et la note « butyrique », il s'agit d'une hypo-addition ($p < 0,05$). Cependant, il n'est pas possible de conclure sur son effet, au vu des intervalles de confiance de τ et σ , ne permettant pas de trancher si cet effet d'hypo-addition est une addition partielle, un compromis ou une soustraction (**Figure 43a**). De la même manière, il n'est pas possible de conclure dans le cas de l'addition de ce composé sur les effets observés pour les notes « fruits frais » et « fruits confiturés ».

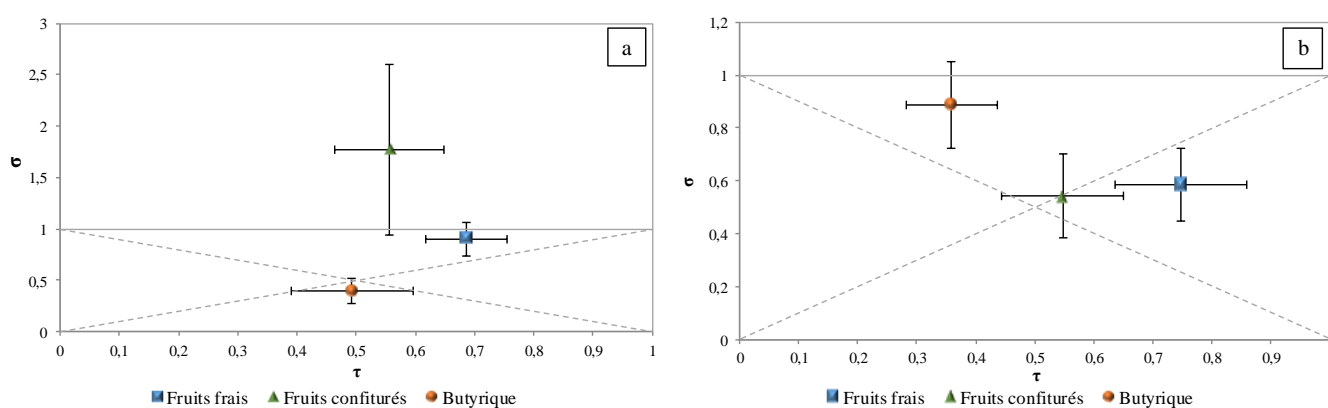


Figure 43 : Effet de l'addition de (a) butan-1-ol ou de (b) 3-méthylbutan-1-ol sur l'odeur de la RAF dans la SH. Représentation graphique [$\sigma = f(\tau)$] introduite par Patte et Laffort (1979).

Les barres d'erreurs représentent les intervalles de confiance à 95% autour des valeurs moyennes de τ et σ .

Lorsque l'on ajoute le 3-méthylbutan-1-ol à la RAF, on observe une hypo-addition pour les descripteurs fruités, et plus particulièrement un compromis pour la note « fruits frais » (**Figure 43b**, $p < 0,05$). Pour le descripteur « fruits confiturés » une hypo-addition est également observée, sans pouvoir la qualifier plus précisément. Pour ce composé, des effets différents ont été rapportés dans un vin rosé désaromatisé, pour lequel il a été mis en évidence qu'un ajout de cet alcool à une concentration de 124 mg/L avait tendance à augmenter les notes de fraise, framboise et melon (Masson and Schneider, 2009). Cela ne peut, toutefois, être rigoureusement comparé avec nos résultats puisque nous avons eu recours à une matrice et une concentration sensiblement différente.

2.2.2. *Effets des alcools supérieurs en mélange*

a. *En solution hydroalcoolique*

Lors de l'addition du mélange des cinq alcools supérieurs en solution hydroalcoolique (**Figure 44**) plusieurs modifications de l'odeur apparaissent. Ainsi, pour la note « fruits frais », l'ajout d'alcools aux concentrations moyennes et hautes entraîne une hypo-addition, et plus particulièrement un compromis dans le cas des concentrations hautes ($p < 0,05$). Dans le cas de l'addition des alcools à concentrations basses, les très grands intervalles de confiance indiquent que les juges ne sont pas d'accord sur les effets perceptifs pour la note « fruits frais », et ne permettent pas de les caractériser précisément. Dans le cas du descripteur « fruits confiturés », seuls les alcools à basses et moyennes concentrations montrent une hypo-addition, et plus particulièrement une addition partielle dans le cas des teneurs moyennes ($p < 0,05$). Enfin, pour les descripteurs « solvant » et « butyrique », une hyper-addition est observée pour les plus fortes teneurs en alcools supérieurs ($p < 0,05$), ce même effet étant retrouvé pour le caractère « solvant » aux teneurs basses ($p < 0,05$) et pour la note butyrique lorsque ceux-ci sont supplémentés aux teneurs moyennes retrouvées dans les vins rouges ($p < 0,05$).

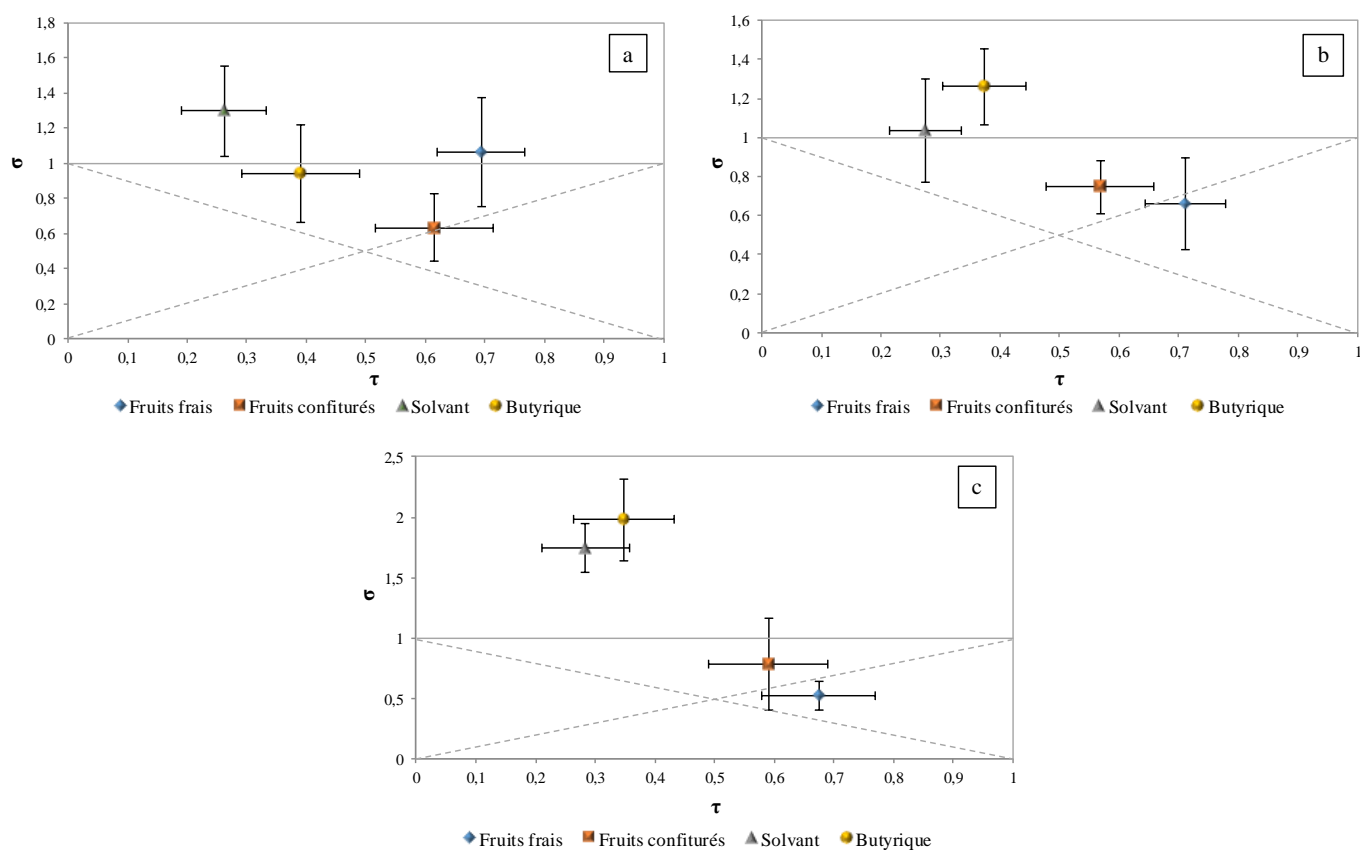


Figure 44 : Effet de l'addition de 5 alcools supérieurs à des concentrations (a) basses, (b) moyennes et (c) hautes sur l'odeur de la RAF dans la SH. Représentation graphique [$\sigma = f(\tau)$] introduite par Patte et Laffort (1979).

Les barres d'erreurs représentent les intervalles de confiance à 95% autour des valeurs moyennes de τ et σ .

Des effets similaires lors de l'ajout de composés ayant des notes non-fruitées à une composante fruitée ont été décrits dans la littérature. Par exemple, l'addition de diacétyl, d'acétoïne, d'acide acétique et de γ -butyrolactone se traduit par des effets d'hypo-addition semblables à ceux observés avec le mélange des alcools (Lytra *et al.*, 2012b). Des effets perceptifs comparables ont également été observés avec des composés possédant des notes boisées (Atanasova *et al.*, 2004).

b. Dans du vin rouge désaromatisé

Lorsque l'on ajoute le mélange des alcools à un vin rouge désaromatisé (**Figure 45**), on observe un effet d'hypo-addition pour les notes « fruits frais » et « fruits confiturés », et ce pour toutes les concentrations testées ($p < 0,05$). Cependant, à la vue des intervalles de confiance observés, il n'est pas possible de conclure plus finement. Concernant le descripteur « solvant », un effet d'hyper-addition est observé pour les plus fortes teneurs en alcools supérieurs ($p < 0,05$), et d'hypo addition pour les plus faibles ($p < 0,05$), sans pouvoir convenir d'un effet d'hyper- ou

d'hypo-addition aux teneurs moyennes. Pour le descripteur « butyrique », aux concentrations basses et hautes, un effet d'hypo-addition est observé.

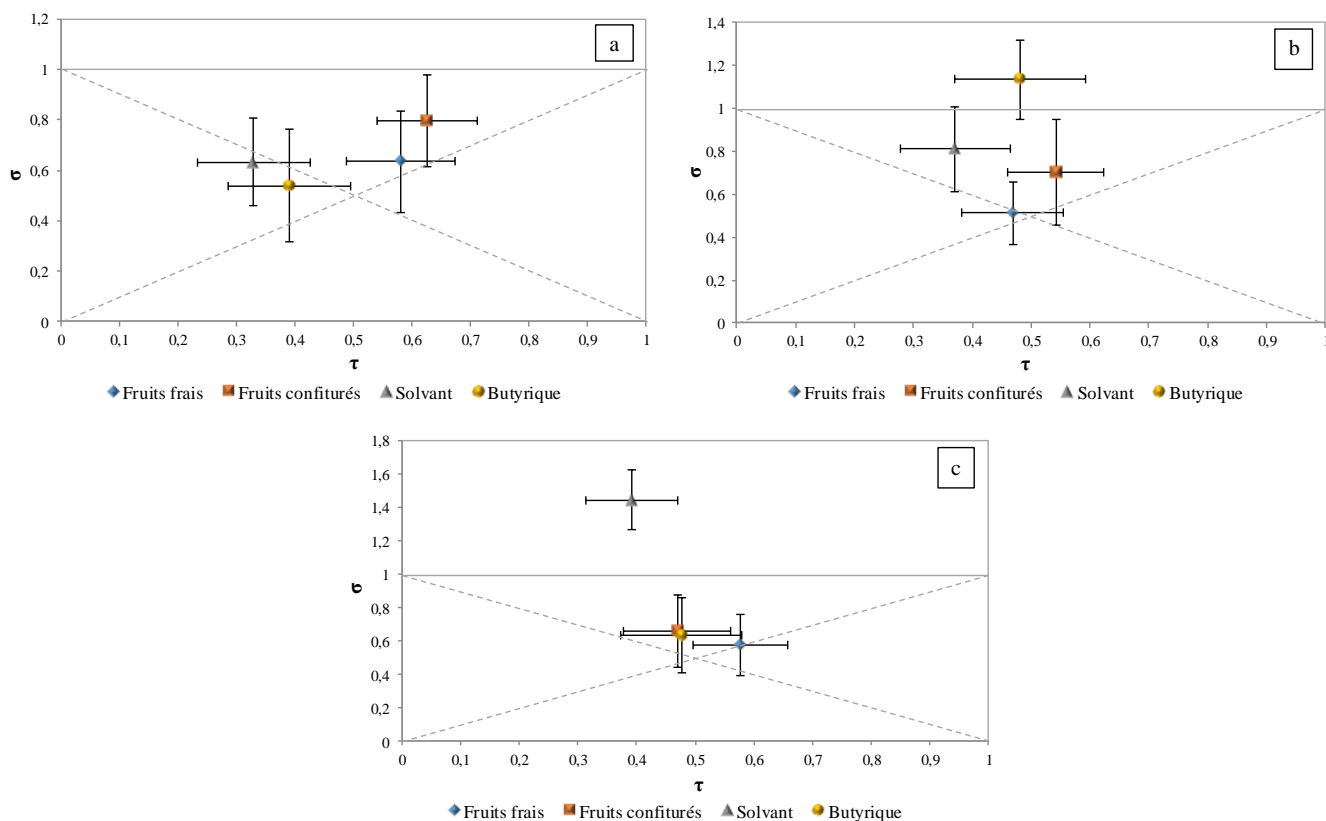


Figure 45 : Effet de l'addition de 5 alcools supérieurs à des concentrations (a) basses, (b) moyennes et (c) hautes sur l'odeur de la RAF en vin rouge désaromatisé. Représentation graphique [$\sigma = f(\tau)$] introduite par Patte et Laffort (1979).

Les barres d'erreurs représentent les intervalles de confiance à 95% autour des valeurs moyennes de τ et σ .

Excepté pour le comportement des alcools à basses concentrations pour le descripteur « fruits frais », et à hautes concentrations pour la note « fruits confiturés », ces résultats sont en accord avec ceux observés en solution hydroalcoolique pour le caractère fruité. Pour les descripteurs « solvant » et « butyrique », les similarités entre ces deux matrices sont moins avérées.

Le **Tableau 41** résume l'ensemble des résultats. Hormis l'ajout de butan-1-ol pour lequel aucun effet significatif sur les descripteurs fruités n'a pu être mis en évidence, d'une manière globale, l'ajout d'alcools supérieurs met en exergue un effet semblable pour l'ensemble des notes fruitées, à savoir une hypo-addition pour les notes de fruits frais et de fruits confiturés, tant en solution hydroalcoolique que dans le vin rouge désaromatisé. Des effets variables sur les notes

« solvant » et « butyrique » ont pu être mis en évidence, même si de manière générale, ceux-ci voient leur perception augmenter avec la concentration en alcools supérieurs.

Tableau 41 : Effet de l'addition à la RAF du butan-1-ol, du 3-méthylbutan-1-ol, et du mélange de cinq alcools supérieurs à différentes concentrations sur les notes fruits frais, fruits confiturés, solvant et butyrique en SH ou en VRD.

Matrice	Composé additionné à la RAF	FF	FC	S	B
SH	Butan-1-ol	N.S	N.S	-	↓
	3-méthylbutan-1-ol	↓	↓	-	N.S
	5 alcools supérieurs à concentrations basses	N.S	↓	↑	N.S
	5 alcools supérieurs à concentrations moyennes	↓	↓	N.S	↑
	5 alcools supérieurs à concentrations hautes	↓	N.S	↑	↑
VRD	5 alcools supérieurs à concentrations basses	↓	↓	↓	↓
	5 alcools supérieurs à concentrations moyennes	↓	↓	N.S	N.S
	5 alcools supérieurs à concentrations hautes	↓	↓	↑	↓

↓ : diminution de l'intensité ; ↑ : augmentation de l'intensité ; N.S : absence de différence significative. SH : solution hydroalcoolique, VRD : vin rouge désaromatisé ; FF : fruits frais ; FC : fruits confiturés ; S : solvant ; B : butyrique.

II. EFFET DU MÉLANGE D'ESTERS ET D'ALCOOLS SUR LA VOLATILITÉ DE LEURS CONSTITUANTS

1. En solution modèle

Nous nous proposons ici d'évaluer les effets des mélanges d'odeurs préalablement caractérisés sensoriellement sur la volatilité d'esters constituant la reconstitution aromatique fruitée (RAF). Pour cela, les coefficients de partage de 9 esters ont été évalués dans la RAF considérée isolément ou bien en présence des alcools supérieurs à diverses concentrations (**Tableau 2**, p. 56). Les coefficients de partage de ces derniers ont également été estimés seuls ou en présence des esters de la RAF. Les résultats sont représentés sur la **Figure 46**.

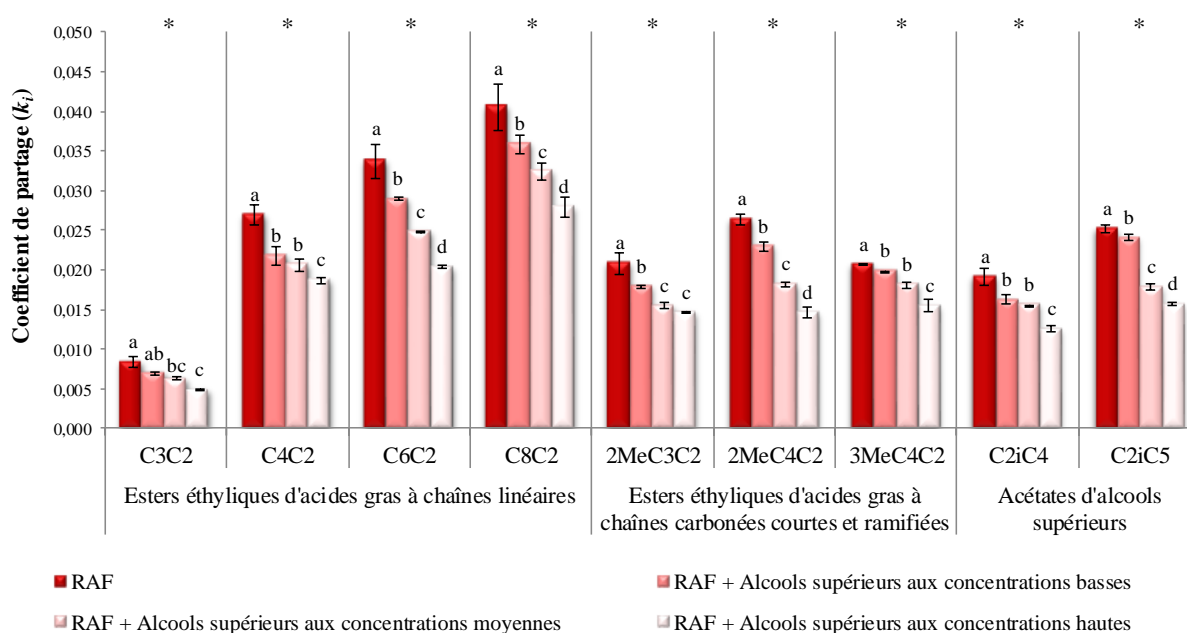


Figure 46 : Evolution du coefficient de partage de certains esters lors de leur mélange avec des alcools supérieurs en SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; C3C2 : propanoate d'éthyle ; C4C2 : butanoate d'éthyle ; C6C2 : hexanoate d'éthyle ; C8C2 : octanoate d'éthyle ; 2MeC3C2 : 2-méthylpropanoate d'éthyle ; 2MeC4C2 : 2-méthylbutanoate d'éthyle ; 3MeC4C2 : 3-méthylbutanoate d'éthyle ; C2iC4 : acétate de 2-méthylpropyle ; C2iC5 : acétate de 3-méthylbutyle.

* : différence significative observée au seuil de 5%. Les lettres représentent les différents groupes statistiques obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis.

Les coefficients de partage de l'ensemble des esters diminuent significativement en présence des alcools supérieurs, et ce de manière d'autant plus importante que la concentration en alcools est élevée ($p < 0,05$). Pour certains esters, comme pour le propanoate d'éthyle, le 3-méthylbutanoate d'éthyle, ou encore l'acétate de 2-méthylpropyle, l'impact est beaucoup plus modéré que pour d'autres esters.

L'outil analytique développé permet également d'approcher les coefficients de partage des alcools supérieurs en solution hydroalcoolique. Même si les coefficients de corrélation observés pour le calcul des coefficients de partage sont faibles ($r^2 < 0,5$), en raison, très probablement, de la faible volatilité des alcools supérieurs, nos observations sont reproductibles et indiquent que la volatilité de ces derniers n'est pas significativement impactée par la présence d'esters dans le mélange, et ce pour les 3 concentrations en alcools évaluées, montrant que leur présence dans l'espace de tête n'est pas modifiée par celles d'esters dans la matrice ($p > 0,05$).

L'étude globale de la composition de ces solutions, et notamment le calcul des fractions molaires de celles-ci, montrent que les teneurs ajoutées sont en accord avec les effets observés sur la volatilité. En effet, la fraction molaire de l'ensemble des alcools supérieurs est de l'ordre de 10^{-1} (**Tableau 42**), c'est à dire bien au-dessus de la limite de dilution infinie décrite par Alessi et tout à fait compatible selon lui avec les effets thermodynamiques observés. La fraction molaire de l'ensemble des esters est, elle, de l'ordre de $2,7 \cdot 10^{-3}$.

Tableau 42 : Fractions molaires des alcools supérieurs aux différentes teneurs retrouvées dans les vins rouges en présence de la RAF.

	2MB	3MB	2MP	P	B	Somme
Aux concentrations basses en alcools supérieurs	1,2E-02	3,9E-02	1,2E-02	4,3E-03	3,0E-04	6,7E-02
Aux concentrations moyennes en alcools supérieurs	1,6E-02	5,5E-02	1,8E-02	5,6E-03	4,5E-04	9,5E-02
Aux concentrations hautes en alcools supérieurs	1,8E-02	6,4E-02	2,5E-02	1,1E-02	5,9E-04	1,2E-01

2MB : 2-méthylbutan-1-ol ; 3MB : 3-méthylbutan-1-ol ; 2MP : 2-méthylpropan-1-ol ; P : propan-1-ol ; B : butan-1-ol.

En comparant des mélanges contenant ensemble ou séparément des esters ou des alcools supérieurs à des concentrations croissantes, des variations de coefficients de partage ont pu être mises en évidence pour les esters mais pas pour les alcools. Ceci peut expliquer l'effet de masquage de la RAF en présence des alcools supérieurs mis en évidence grâce à la réalisation de seuils de détection, mais également la diminution des notes fruitées lors de l'établissement des profils sensoriels.

Le mélange dans les conditions testées ici des alcools supérieurs et des esters se traduit par des variations de coefficients de partage de ces derniers. Ainsi cette mise en mélange provoque une diminution de la volatilité des esters (d'autant plus marquée que les teneurs en alcools sont élevées) mais n'affecte pas celle des alcools. Ce phénomène se traduit par une modification de la stimulation du dégustateur, et va dans le même sens que les phénomènes perceptifs observés, attestant d'un masquage de l'expression aromatique, en particulier à l'égard des notes de « fruits frais » et « fruits confiturés ».

La volatilité des alcools n'étant pas affectées par les mélanges étudiés, plus les teneurs en alcools sont élevées dans la matrice, plus leurs teneurs dans la phase gazeuse le sont également. Ainsi, il apparait que le dégustateur se trouve exposé à des teneurs croissantes en alcools supérieurs, pouvant expliquer l'accroissement de la perception des caractères « butyrique » et « solvant ».

2. Dans du vin désaromatisé

Dans du vin rouge désaromatisé, des résultats analogues à ceux obtenus en solution hydroalcoolique sont observés (Figure 47).

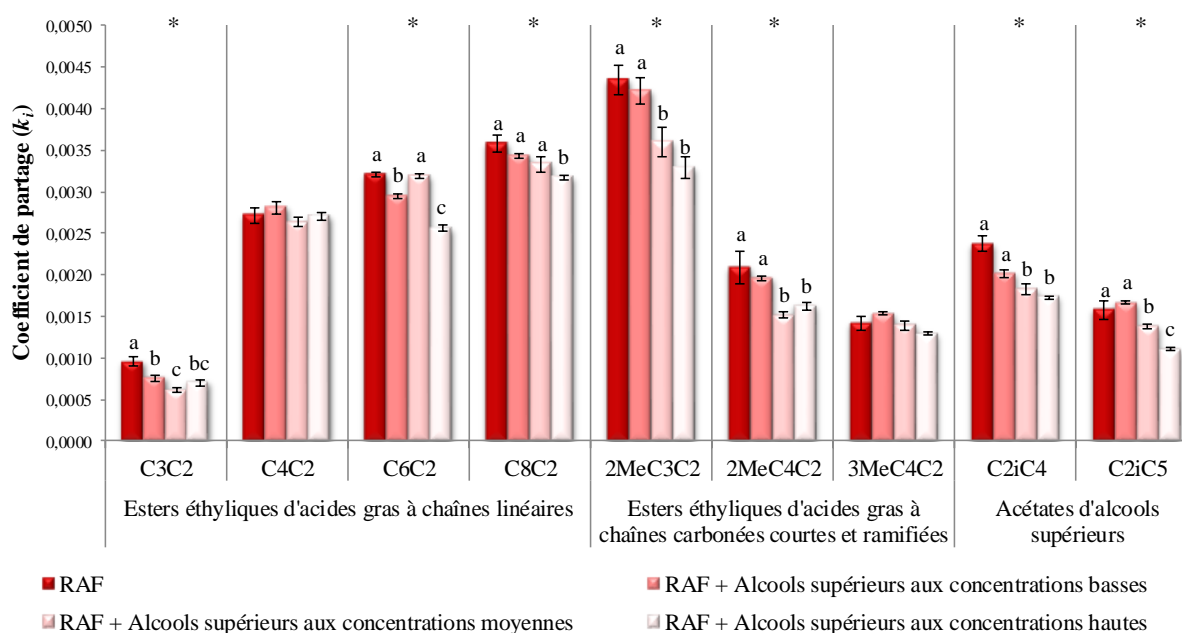


Figure 47 : Evolution du coefficient de partage de certains esters et acétates composant la RAF seuls et en présence de différentes teneurs d'alcools supérieurs en vin rouge désaromatisé.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; C3C2 : propanoate d'éthyle ; C4C2 : butanoate d'éthyle ; C6C2 : hexanoate d'éthyle ; C8C2 : octanoate d'éthyle ; 2MeC3C2 : 2-méthylpropanoate d'éthyle ; 2MeC4C2 : 2-méthylbutanoate d'éthyle ; 3MeC4C2 : 3-méthylbutanoate d'éthyle ; C2iC4 : acétate de 2-méthylpropyle ; C2iC5 : acétate de 3-méthylbutyle.

* : différence significative observée au seuil de 5%. Les lettres représentent les différents groupes statistiques obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis.

Bien qu'aucune variation significative n'ait pu être trouvée pour le butanoate d'éthyle et le 3-méthylbutanoate d'éthyle ($p > 0,05$, Figure 47), pour les autres esters, les coefficients de partage sont significativement diminués ($p < 0,05$), avec cependant quelques différences par rapport aux données relatives à la solution hydroalcoolique. En effet dans cette dernière, les coefficients de partage des esters étaient toujours diminués, quelle que soit la concentration en alcools

supérieurs (**Figure 46**), alors que dans du vin rouge désaromatisé, pour certains esters (octanoate d'éthyle, 2-méthylpropanoate d'éthyle et 2-méthylbutanoate d'éthyle ainsi que les acétates d'alcools supérieurs) aucun effet n'est observé lors de l'ajout d'alcools à basses concentrations (**Figure 47**, $p > 0,05$). L'impact des fortes concentrations en alcools est également moins marqué qu'en solution hydroalcoolique, où, mis à part pour le butanoate d'éthyle et le 2-méthylbutanoate d'éthyle, les coefficients de partage de tous les esters étaient plus faibles qu'en présence des concentrations moyennes en alcools. Ici, de telles différences ne sont observées que pour l'hexanoate d'éthyle et l'acétate de 3-méthylbutyle (**Figure 47**, $p < 0,05$).

La différence de composition entre ces deux matrices que sont le vin désaromatisé et la solution hydroalcoolique est manifeste, en particulier pour ce qui relève des constituants non-volatils. Dans la mesure où plusieurs auteurs ont ainsi par le passé montré que la présence de molécules non-volatiles jouaient un fort rôle dans la libération de composés d'arômes dans l'espace de tête (Frank *et al.*, 2011; Lorrain *et al.*, 2013; Villamor and Ross, 2013), il est probable que ces constituants soient à l'origine des différences observées.

Comme cela a été mis en évidence en solution hydroalcoolique, en vin rouge désaromatisé la diminution de volatilité des esters de la RAF en présence d'alcools supérieurs est corrélée aux effets sensoriels observés (**Figure 47**).

III. IMPACT DU MÉLANGE PHYSIQUE DES ESTERS ET DES ALCOOLS SUPÉRIEURS SUR LA PERCEPTION

1. Impact quantitatif

Les reconstitutions aromatiques pour lesquelles des interactions perceptives ont précédemment été mises en évidence dans ce travail ont fait l'objet d'une étude complémentaire en ayant recours à des verres compartimentés dans le but de comparer l'odeur du mélange au mélange de l'odeur de ses constituants. Les résultats sont présentés **Tableau 43**.

Tableau 43 : Effets de la mise en mélange d'alcools supérieurs à différentes teneurs à la RAF en SH au sein des compartiments des verres doubles.

	Echantillons comparés				Différence significative observée au seuil de :
	Modalité 1		Modalité 2		
	Compartiment 1	Compartiment 2	Compartiment 1	Compartiment 2	
Test VD9	ASb	RAF	ASb + RAF	ASb + RAF	**
Test VD10	ASm	RAF	ASm + RAF	ASm + RAF	*
Test VD11	ASh	RAF	ASh + RAF	ASh + RAF	N. S

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; VD : verres doubles ; ASb : alcools supérieurs aux concentrations basses ; ASm : alcools supérieurs aux concentrations moyennes ; ASh : Alcools supérieurs aux concentrations hautes ; N.S : absence de différence significative ; * : significatif au seuil de 5% ; ** : significatif au seuil de 1%.

Pour les alcools supérieurs aux basses et moyennes teneurs, le panel est capable de distinguer l'odeur du mélange réalisé en solution de celle résultant de ses 2 constituants ($p < 0,05$; **Tableau 43**, test *VD9* et *VD10*). Aucun effet significatif n'a pu être montré pour les alcools aux plus fortes concentrations ($p > 0,05$; **Tableau 43**, test *VD11*).

Pour ces derniers, ce résultat est surprenant, car leur ajout impactait significativement la présence d'esters dans la phase gazeuse (**Figure 46**). Dans ce cas, les interactions perceptives dues à ces composés ne sembleraient donc pas explicables seulement par une simple modification de l'espace de tête en solution hydroalcoolique, impliquant certainement d'autres phénomènes. L'odeur marquée et facilement reconnaissable du mélange d'alcools supérieurs aux concentrations hautes peut éventuellement laisser imaginer que leur pouvoir odorant à de telles concentrations serait suffisant pour masquer olfactivement tous les composés présents, et ce même si un effet pré-sensoriel a lieu.

Concernant les alcools aux concentrations basses et moyennes, les résultats obtenus avec les verres doubles vont dans le même sens que les données relatives à la volatilité des constituants

du mélange et attestent l'existence potentielle d'effets pré-sensoriels dans la perception de mélanges aromatiques complexes.

2. Impact qualitatif

Pour les mélanges odorants pour lesquels l'odeur en solution était différente de celle de ses constituants (alcools supérieurs aux basses et moyennes concentrations), des profils sensoriels ont été établis (**Tableau 24**, tests *VD1* et *VD2*, p. 78). Ces analyses descriptives ont porté sur les mêmes échantillons que ceux ayant subi les analyses discriminatives.

Les résultats pour les alcools supérieurs aux teneurs basses et moyennes sont présentés respectivement sur la **Figure 48**.

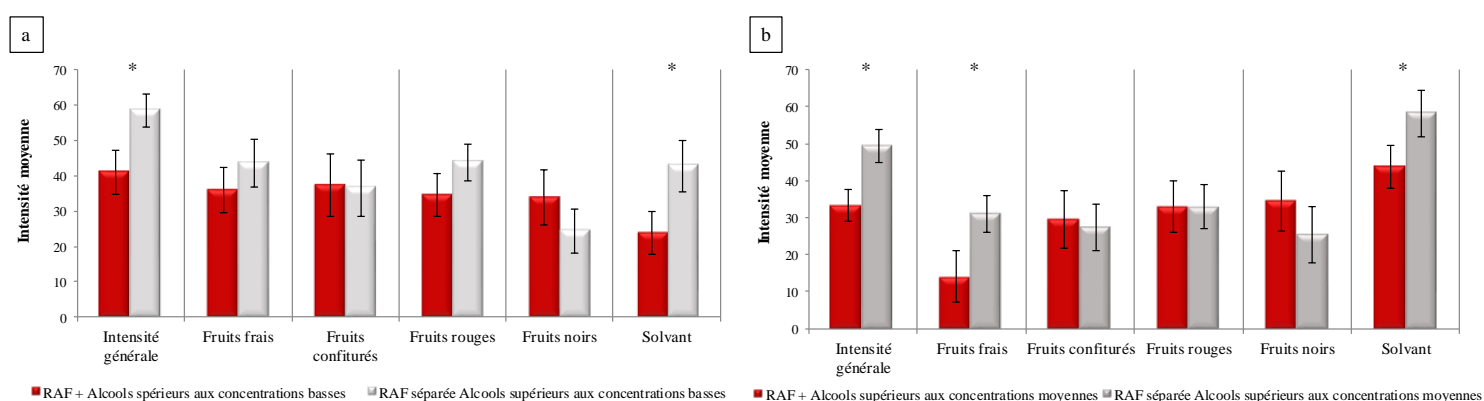


Figure 48 : Effet de la mise en solution des alcools supérieurs aux concentrations (a) basses et (b) moyennes avec la RAF sur la perception qualitative du fruité en SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; * : différence significative au seuil de 5% observée grâce au test de Wilcoxon.

Concernant les alcools supérieurs aux teneurs basses, leur mise en mélange physique avec les 13 esters se traduit par une diminution significative des descripteurs « intensité générale » et « solvant » (**Figure 48a**, $p < 0,05$).

Pour les alcools supérieurs aux concentrations moyennes, un impact significatif est mis en évidence pour les descripteurs « intensité générale », « fruits frais » et « solvant », avec une diminution significative si la RAF est présente avec les alcools supérieurs en mélange (**Figure 48b**, $p < 0,05$).

IV. CONCLUSION

L'analyse sensorielle a permis dans un premier temps d'étudier l'impact olfactif de 5 alcools supérieurs, alcools dont la présence est connue depuis des décennies mais dont le rôle dans la perception des arômes fruités n'avait jamais jusqu'ici été mis en évidence. La perception individuelle de ces alcools supérieurs a été explorée dans diverses matrices et a permis de mettre en avant le rôle de 2 composés conduisant à une modification de l'odeur. Il s'agit du 3-méthylbutan-1-ol, évalué à des concentrations supraliminaires, et du butan-1-ol, testé à des teneurs infraliminaires. Le comportement de ces deux composés, mais également d'un mélange contenant 5 alcools supérieurs à différents niveaux de concentrations a été ensuite quantifié de manière plus précise en établissant des « seuils » de détection particuliers. Ainsi, il s'est avéré que l'ajout du 3-méthylbutan-1-ol et du butan-1-ol, (respectivement à une concentration supérieure et inférieure à leur propre seuil de détection) provoquait une diminution du « seuil » de détection de la reconstitution fruitée. L'ajout du mélange des 5 alcools supérieurs aux teneurs hautes retrouvées dans les vins rouges conduit, lui, à un masquage de l'odeur avec une augmentation du « seuil » de détection de la reconstitution fruitée. La réalisation de tests d'omission a permis de confirmer le rôle majeur du 3-méthylbutan-1-ol au sein de ces mélanges complexes, toutes les omissions le concernant ayant été perçues.

L'ajout dans une reconstitution aromatique fruitée du mélange des alcools à diverses concentrations a été décrit grâce à l'établissement de profils sensoriels. Des effets de masquage de la composante fruitée mais aussi l'intensité olfactive globale ont pu être mis en évidence dans différentes matrices. Par l'application du modèle de Patte et Laffort, les effets olfactifs produits ont pu être précisément qualifiés plus précisément, l'effet des alcools sur la perception du caractère fruité dû aux esters relevant principalement de l'hypo-addition.

Grâce au calcul de coefficients de partage des constituants du mélange, il a pu être mis en évidence, pour ces composés, que l'ajout d'alcools supérieurs à une reconstitution fruitée entraînait une diminution significative de la présence d'esters dans la phase gazeuse, et ce de manière d'autant plus importante que la concentration en alcools augmentait. Les alcools jouent donc un rôle affectant la composition en esters dans l'espace de tête, ces phénomènes s'avérant corrélés en partie au moins avec les interactions perceptives entre ces composés précédemment caractérisés.

Enfin, l'utilisation des verres compartimentés a permis de montrer que la mise en mélange des alcools supérieurs aux teneurs basses et moyennes avec les esters engendrait des modifications aussi bien d'ordre quantitatives que qualitatives qui semblent en adéquation avec l'évolution de la volatilité de ces composés lors de leur mise en mélange.

Globalement, ces résultats suggèrent que les mélanges entre alcools et esters peuvent entraîner des modifications de la composition en molécules fruitées dans l'espace de tête, potentiellement à l'origine de modifications de perception aussi bien quantitative que qualitative. Ainsi, ces données témoignent du rôle non négligeable des interactions pré-sensorielles dans les phénomènes de masquage des notes fruitées établis.

L'ensemble de ces observations sont rassemblées au sein du **Tableau 44**.

Tableau 44 : Origines possibles des interactions perceptives observées en présence d'alcools supérieurs.

Matrice	Interaction perceptive évaluée sensoriellement	Interactions perceptives observées	Changement physico-chimique observé	Effet sensoriel dû à la mise en solution	Siège de l'interaction perceptive envisagée
Solution hydroalcoolique	Esters vs. Esters + Alcools supérieurs à concentrations basses, moyennes ou hautes	→ Masquage des esters par les alcools supérieurs	→ Diminution de la volatilité des esters en présence d'alcools supérieurs à toutes les concentrations	→ Effet significatif pour les alcools aux concentrations basses et moyennes	→ En partie, au moins, des effets pré-sensoriels pour les alcools supérieurs aux concentrations basses et moyennes
		→ Diminution des notes fruitées	→ Aucun impact des esters sur la volatilisation d'alcools supérieurs dans l'espace de tête		

**PARTIE VI – RÔLES DES COMPOSÉS ISSUS DU BOIS DE CHÊNE
SUR L'AROME FRUITÉ DES VINS ROUGES**

I. ÉTUDE DE L'IMPACT SENSORIEL DE COMPOSÉS ISSUS DU BOIS DE CHÊNE

Parmi les composés présents dans les vins rouges, ceux issus du bois de chêne ont un rôle particulier. En effet, leur présence est connue pour améliorer la qualité des vins, apportant richesse et complexité (Pérez-Coello and Díaz-Maroto, 2009; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006b).

De nombreuses études ont abordé le rôle de l'élevage au contact de la barrique ou bien de copeaux sur l'expression aromatique des vins, mais très peu sur l'impact sur leur composante fruitée (Escudero *et al.*, 2007; Goldner *et al.*, 2009; González-Centeno *et al.*, 2016; Prida and Chatonnet, 2010). Qui plus est, cet impact n'a été évoqué, la plupart du temps, que via des corrélations statistiques. Certains auteurs ont cependant montré, en milieu modèle, l'impact de composés issus du bois sur la perception fruitée, via des interactions perceptives toutes particulières (Atanasova *et al.*, 2004, 2005b, 2005a; Chaput *et al.*, 2012).

Nous avons sélectionné une quinzaine de composés issus du bois de chêne afin d'évaluer leur impact aussi bien quantitatif que qualitatif sur la perception fruitée, et ce grâce à la mise en œuvre de nombreuses reconstitutions aromatiques.

1. Impact quantitatif

1.1. Effets des composés du bois de chêne et impact sur l'expression fruitée

1.1.1. Perception des composés issus du bois de chêne

Des ajouts un à un de chacun des composés issus du bois de chêne à des concentrations de l'ordre de celles correspondant à un élevage de 12 mois en fût de chêne français neuf de chauffe moyenne ont été réalisés dans la reconstitution aromatique fruitée (RAF). Un effet significatif sur la perception de la RAF est retrouvé uniquement pour 5 d'entre eux (**Tableau 45**). Il s'agit du 2-furanéméthanthiol (**Tableau 45, test 4**, $p < 0,001$), de la coniféraldéhyde et de la vanilline (**Tableau 45, tests 7 et 8**, $p < 0,01$), de l'eugénol (**Tableau 45, tests 11 et 12**, $p < 0,001$), et de la *cis*-whisky lactone (**Tableau 45, test 14**, $p < 0,01$). Les ajouts des 11 autres molécules ne sont pas significativement détectés par le panel ($p > 0,05$).

Tableau 45 : Impact olfactif de l'ajout individuel des composés issus du bois de chêne dans la RAF.

	RAF	F	5MeF	FOH	FMT	5OHMeF	Sy	Co	V	AcV	VOH	E	G	4MeG	cis-WL	trans-WL	Différence significative observée au seuil de :	
	RAF	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Dérivés du furfural	Test 1	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 2	x	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 3	x	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 4	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	***
	Test 5	x	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=
Aldéhydes phénols	Test 6	x	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 7	x	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**
	Test 8	x	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	**
	Test 9	x	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 10	x	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	=
Phénols	Test 11	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	***
	Test 12	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	=
	Test 13	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	=
Lactones	Test 14	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	**
	Test 15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	=

x: composé présent; -: composé omis ; = : pas de différence significative ; ** : significatif au seuil de 1% ; *** : significatif au seuil de 0.1% ; RAF: reconstitution aromatique fruitée; F, Furfural; 5MeF, 5-méthylfurfural; FOH, 2-Furylméthanol; FMT, 2-Furanéméthanethiol; 5OHMeF, 5-Hydroxyméthylfurfural; cis-WL, cis-Whisky lactone (50/50, (4S,5S)/(4R,5R)); trans-WL, trans-Whisky lactone (50/50, (4S,5R)/(4R,5S)); Sy, Synrigaldéhyde; Co, Coniféraldéhyde; V, Vanilline; AcV, Acétovanillone; VOH, alcool vanillique; E, Eugénol; G, Gaïacol; 4MeG, 4-méthylgaïacol.

Afin d'estimer si chacun des composés issus du bois de chêne est ajouté à des teneurs supra ou infraliminaires, l'odeur de la solution hydroalcoolique a été comparée à celle de cette même matrice supplémentée avec chacune des molécules, à des teneurs représentant une chauffe moyenne (**Tableau 3**, p. 57). Comme présenté sur le **Tableau 46**, seules 4 molécules sont perçues significativement par le panel. Il s'agit du 2-furanéméthanethiol (**Tableau 46**, *test 19*, $p < 0,01$), de l'eugénol et du gaïacol (**Tableau 46**, *tests 26 et 27*, $p < 0,001$) et de la cis-whisky lactone (**Tableau 46**, *test 29*, $p < 0,001$). Ce résultat suggère que ces molécules sont évaluées dans la solution hydroalcoolique à des concentrations supérieures à leurs seuils de détection. Ces effets sont en accord avec les données présentées dans la littérature.

Tableau 46 : Impact olfactif de l'ajout individuel des composés issus du bois de chêne dans la SH.

		RAF	F	5MeF	FOH	FMT	5OHMeF	Sy	Co	V	AcV	VOH	E	G	4MeG	cis-WL	trans-WL	Différence significative observée au seuil de :	
	SH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Dérivés du furfural	Test 16	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 17	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 18	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 19	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**
	Test 20	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=
Aldéhydes phénols	Test 21	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 22	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 23	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	=
	Test 25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	=
Phénols	Test 26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	***
	Test 27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	***
	Test 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	=
Lactones	Test 29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	***
	Test 30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	=

x: composé présent; -: composé omis ; = : pas de différence significative ; ** : significatif au seuil de 1% ; *** : significatif au seuil de 0.1% ; SH: solution hydroalcoolique ; RAF: reconstitution aromatique fruitée ; F, Furfural; 5MeF, 5-méthylfurfural; FOH, 2-Furylméthanol; FMT, 2-Furaneméthanethiol; 5OHMeF, 5-Hydroxyméthylfurfural; cis-WL, cis-Whisky lactone (50/50, (4S,5S)/(4R,5R)); trans-WL, trans-Whisky lactone (50/50, (4S,5R)/(4R,5S)); Sy, Synrigaldéhyde; Co, Coniféraldéhyde; V, Vanilline; AcV, Acétovanillone; VOH, alcool vanillique; E, Eugénol; G, Gaïacol; 4MeG, 4-méthylgaïacol.

1.1.2. Détermination des seuils de détection des composés d'intérêt

Les seuils de détection de l'eugénol, la vanilline, le 2-furaneméthanethiol ainsi que de la cis-whisky lactone ont été évalués dans une solution hydroalcoolique (**Figure 49**).

Le seuil de la coniféraldéhyde n'a pu être établi. Cependant, il a été déterminé, grâce à un test triangulaire, qu'un ajout de 1 g/L de coniféraldéhyde en solution hydroalcoolique n'était pas significativement perçu par le panel ($p > 0,05$). Ce composé a donc systématiquement été testé ici à des concentrations très inférieures à son seuil de détection.

Le seuil de la vanilline a été évalué à 1100 µg/L (**Figure 49a**), ce résultat étant en accord avec de précédentes études (995 µg/L dans une solution hydroalcoolique 10 % v/v, Jarauta *et al.*, 2006), et confirme l'absence d'impact direct de ce composé sur la perception.

Le seuil de détection de l'eugénol a lui été établi à une concentration de 5 µg/L, teneur inférieure à celle retrouvée en solution hydroalcoolique (14 µg/L, Ferreira *et al.*, 2000) (**Figure 49b**).

Le seuil du 2-furanéméthanethiol est évalué à 0,18 ng/L en solution hydroalcoolique, seuil proche de celui observé par Tominaga *et al.* en 2000 (0,4 ng/L dans cette même matrice) (**Figure 49c**).

Le seuil de détection de la *cis*-whisky lactone ((4S, 5S) et (4R, 5R) 50/50) a été évalué à 20,1 µg/L (**Figure 49d**). Ce seuil est plus bas que celui évalué en 1974 par Otsuka *et al.* en solution hydroalcoolique à 30% v/v (67 µg/L), et en 1991 par Chatonnet dans un vin blanc (92 µg/L), qui, il est vrai, ont eu recours à des matrices sensiblement différentes.

De manière globale, ces résultats confirment l'absence d'impact direct de la vanilline et de la coniféraldéhyde, ne permettant donc pas d'expliquer de cette manière leur impact significatif sur l'odeur de la RAF (**Tableau 45, tests 7 et 8**).

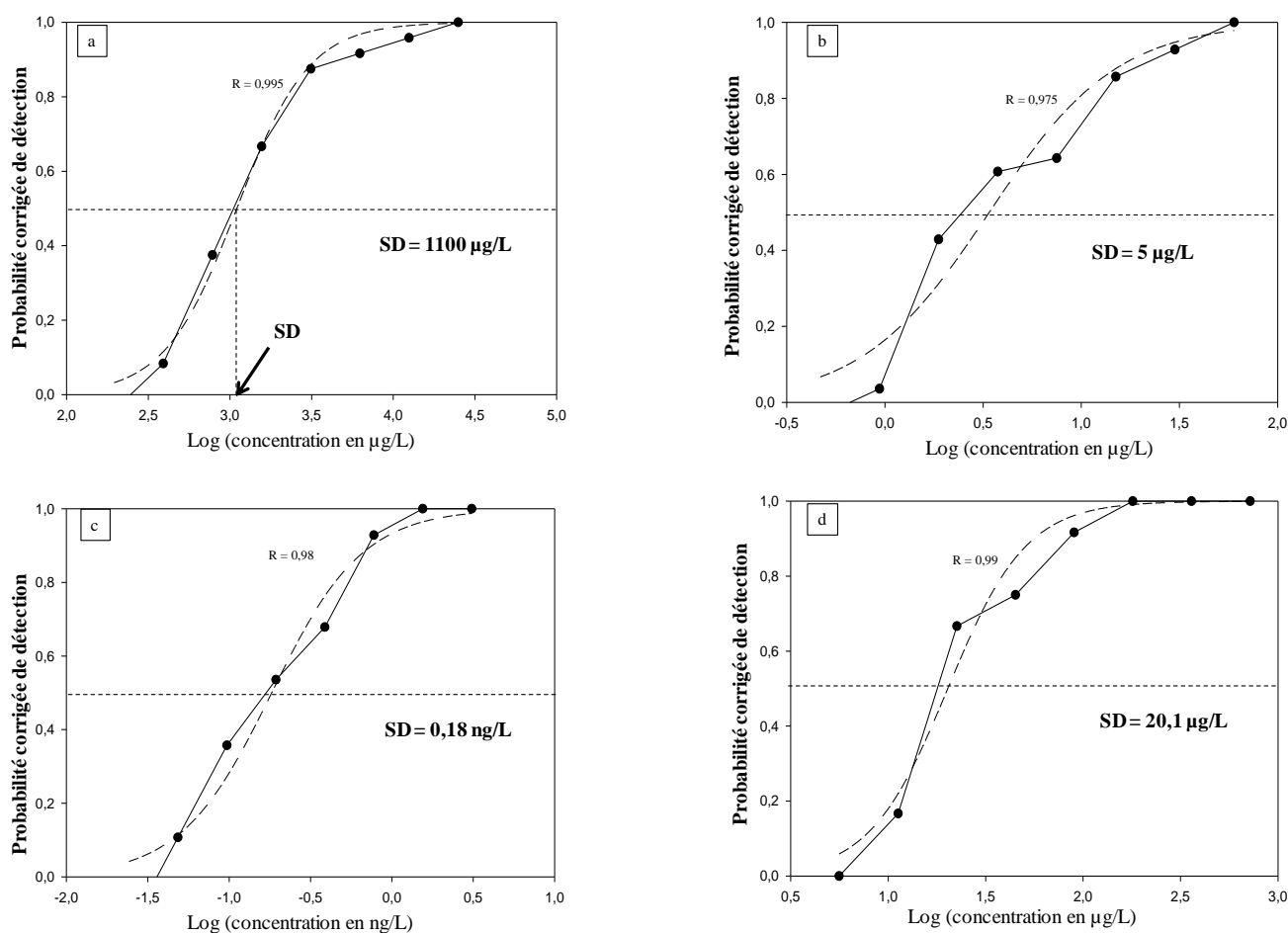


Figure 49 : Probabilité de détection de la (a) vanilline, (b) l'eugénol, (c) le 2-furanéméthanethiol et (d) la *cis*-whisky lactone en SH.

SD : seuil de détection. Les courbes représentent les taux de réponses en fonction de la concentration et sont tracées selon une fonction sigmoïde.

1.1.3. Seuils de détection particuliers de la reconstitution fruitée dans différentes reconstitutions aromatiques

a. *En présence des composés d'intérêt*

Dans un premier temps, le « seuil » du pool fruité composé de 13 esters a été évalué seul dans une solution hydroalcoolique, puis en présence, séparément, du 2-furanéméthanthiol, de la coniféraldéhyde, de la vanilline, de l'eugénol ou encore de la *cis*-whisky lactone (**Tableau 3**, p. 57). Les résultats sont présentés **Figure 50**.

Les ajouts du 2-furanéméthanthiol et de la *cis*-whisky lactone entraînent tous les deux une augmentation significative du « seuil » de détection du pool fruité, de plus d'un facteur 2 pour le premier (**Figure 49a**, $p < 0,01$), et d'un facteur 1,8 dans le cas de la *cis*-whisky lactone (**Figure 49e**, $p < 0,05$). Aucune différence significative n'est retrouvée lorsque la coniféraldéhyde ou bien l'eugénol sont ajoutés au pool fruité (**Figure 50b et d**) alors que la présence de la vanilline entraîne une diminution significative du « seuil » de détection du pool fruité, et ce par un facteur 1,4 (**Figure 50c**, $p < 0,001$). Ce résultat est remarquable car cet effet dû à la vanilline est observé à une concentration 5 fois inférieure à son seuil de détection, suggérant une contribution quantitative de ce composé sur la détection du pool fruité.

Ces résultats mettent en évidence que la vanilline, qui est présente à des teneurs infraliminaires, joue un rôle d'exhausteur de l'arôme fruité, via des interactions perceptives remarquables. Concernant le 2-furanéméthanthiol et la *cis*-whisky lactone, ces données mettent en évidence un rôle de masquage de ces molécules sur l'arôme fruité.

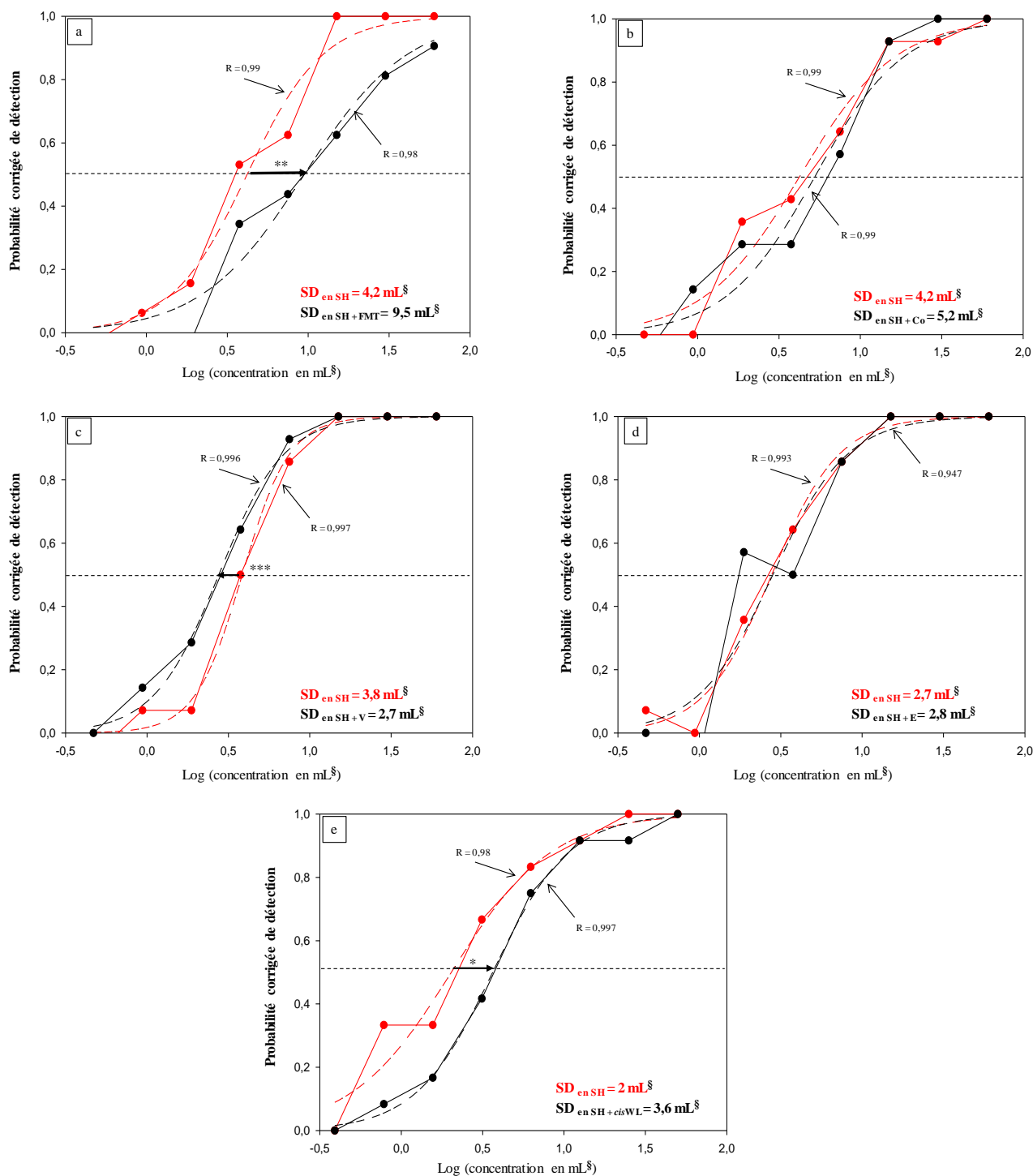


Figure 50 : Effet de l'addition du (a) 2-furanéméthanethiol, de la (b) coniféraldéhyde, de la (c) vanilline, de (d) l'eugénol et de la (e) *cis*-whisky lactone sur la probabilité de détection de la RAF.

SD : seuil de détection ; SH : solution hydroalcoolique ; FMT : 2-furanéméthanethiol ; Co : coniféraldéhyde ; V : vanilline ; E : eugénol ; *cis*WL : *cis*-whisky lactone ; * : différence significative observée au seuil de 5% ; ** : différence significative observée au seuil de 1% ; *** : différence significative observée au seuil de 0,1 %.

§ : exprimée en mL de reconstitution fruitée diluée dans 50 mL de matrice. Les courbes représentent les taux de réponses en fonction de la concentration et sont tracées selon une fonction sigmoïde.

b. En présence des différentes familles de composés issues du bois de chêne

Une approche visant à évaluer l'impact des diverses familles chimiques rassemblant les composés volatils issus du bois de chêne a été mise en œuvre. Pour cela, le « seuil » de détection du pool fruité a été évalué dans une solution hydroalcoolique seule ou bien supplémentée à chaque fois avec une seule de ces familles de composés (**Tableau 3**, p. 57).

L'ajout de chaque famille entraîne une augmentation significative du « seuil » de détection du pool fruité : d'un facteur 3 pour les dérivés du furfural (**Figure 51a**, $p < 0,01$), 1,7 pour les lactones (**Figure 51b**, $p < 0,01$), 2 pour les aldéhydes phénols (**Figure 51c**, $p < 0,05$) et presque 4 pour les phénols (**Figure 51d**, $p < 0,001$).

Ces résultats sont le témoignage d'un effet de masquage du pool fruité en présence des familles de composés issus du bois de chêne. Ces effets sont analogues à ceux observés avec certains de leurs constituants évalués seuls. Par exemple, le 2-furanéméthanethiol et la *cis*-whisky lactone engendrent le même effet de masquage du pool fruité que respectivement l'ensemble des dérivés du furfural d'une part et des diastéréoisomères de la whisky lactone d'autre part (**Figure 50a et e**, p. 169).

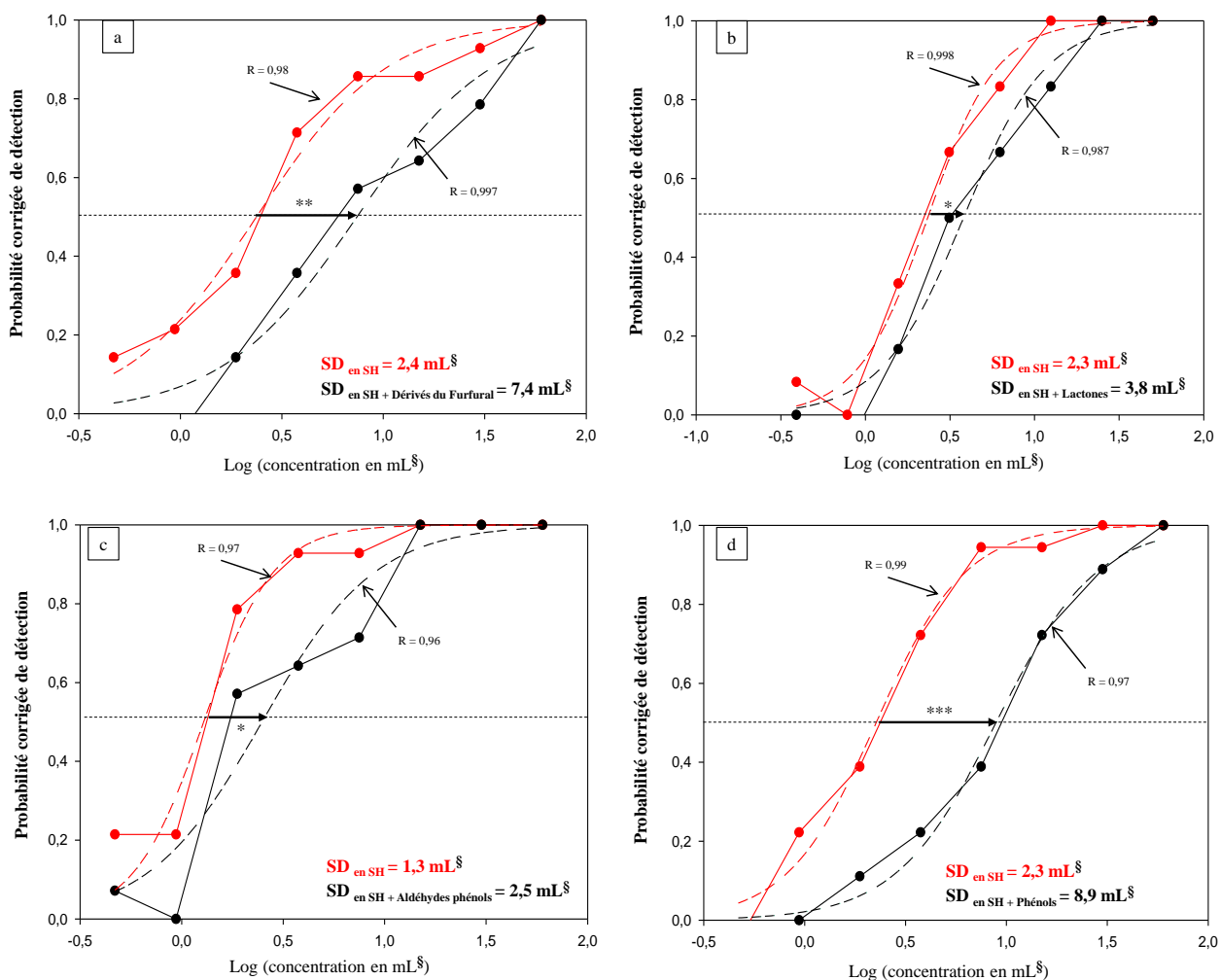


Figure 51 : Effet de l'addition des (a) dérivés du furfural, des (b) lactones, des (c) aldéhydes phénols et des (d) phénols sur la probabilité de détection de la RAF.

SD : seuil de détection ; SH : solution hydroalcoolique ; * : différence significative observée au seuil de 5% ; ** : différence significative observée au seuil de 1% ; *** : différence significative observée au seuil de 0,1 %.
 § : exprimée en mL de reconstitution fruitée diluée dans 50 mL de matrice. Les courbes représentent les taux de réponses en fonction de la concentration et sont tracées selon une fonction sigmoïde.

c. En présence de reconstitutions représentant les différentes chauffe

Le « seuil » de détection du pool fruité a également été évalué dans une solution hydroalcoolique supplémentée ou non avec les composés issus du bois de chêne à des teneurs représentant une chauffe légère, moyenne ou forte (**Tableau 3**, p. 57). Les résultats sont présentés **Figure 52**.

Les ajouts des différentes reconstitutions provoquent une augmentation significative du « seuil » de détection du pool fruité (d'un facteur de 2,75 lors de l'ajout de la reconstitution représentant la chauffe légère (**Figure 52a**, $p < 0,05$), de 2 pour la chauffe moyenne (**Figure 52b**, $p < 0,001$), et de 2,8 pour la chauffe forte (**Figure 52c**, $p < 0,001$). Ces résultats suggèrent donc un effet de

masquage du fruité lorsque plusieurs composés issus du bois de chêne sont présents. De précédents auteurs avaient par le passé décrit, dans des mélanges plus simples contenant seulement un nombre réduit molécules odorantes (au plus quelques esters et 2 composés du bois), le caractère masquant des composés issus du bois de chêne sur l'arôme fruité des vins rouges (Atanasova *et al.*, 2004; Ferreira *et al.*, 2016).

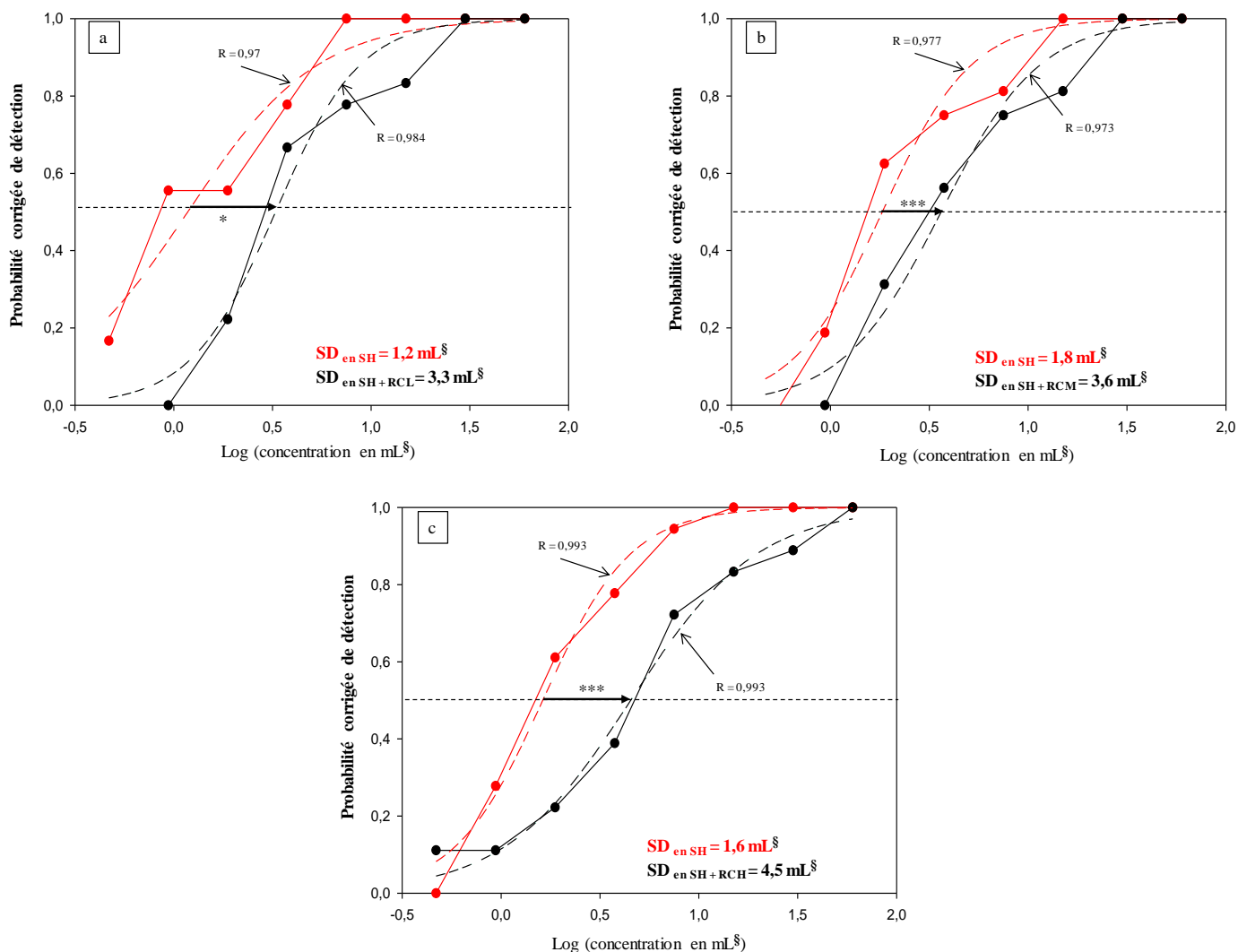


Figure 52 : Effet de l'addition des composés issus du bois de chêne aux teneurs représentant (a) une chauffe faible, (b) une chauffe moyenne et (c) une chauffe forte sur la probabilité de détection de la RAF.

SD : seuil de détection ; RCL : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe légère ; RCM : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe moyenne ; RCH : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe forte ; SH : solution hydroalcoolique ; * : différence significative observée au seuil de 5% ; *** : différence significative observée au seuil de 0,1 %.

§ : exprimée en mL de reconstitution fruitée diluée dans 50 mL de matrice. Les courbes représentent les taux de réponses en fonction de la concentration et sont tracées selon une fonction sigmoïde.

1.2. Hierarchisation de l'effet des composés du bois sur la perception du fruité

1.2.1. Rôle des différentes familles chimiques

L'ensemble des omissions, seules ou multiples à partir de la reconstitution complète, de chacune des familles de composés issus du bois de chêne aux concentrations représentant une chauffe moyenne sont présentées dans le **Tableau 47**.

Toutes les omissions concernant la famille des dérivés du furfural ainsi que celle des aldéhydes phénols sont significativement perçues par le panel (**Tableau 47**, $p < 0,05$, *tests 31, 35 à 37, et 42 à 44* pour les dérivés du furfural, et *33, 36, 38, 40 à 42 et 44* pour les aldéhydes phénols). Ces résultats confirment l'importance de ces deux familles de composés au sein de la reconstitution complète.

Lorsque chacune des familles est présente individuellement au sein de la RAF, le panel arrive systématiquement à différencier ce mélange à la reconstitution complète (**Tableau 47**, $p < 0,05$, *tests 41 à 44*). Ce résultat atteste qu'aucune des 4 familles de composés sélectionnées ne peut résumer à elle seule l'odeur du mélange contenant la RAF ainsi que les composés volatils issus du bois de chêne.

Tableau 47 : Impact olfactif de l'omission d'une ou de plusieurs familles de composés issus du bois de chêne sur la perception de la reconstitution complète en SH.

	RAF	Dérivés du furfural	Lactones	Aldéhydes phénols	Phénols	Différence significative observée au seuil de :
Reconstitution complète	x	x	x	x	x	
Omission d'une famille	Test 31	x	-	x	x	**
	Test 32	x	x	-	x	=
	Test 33	x	x	x	-	*
	Test 34	x	x	x	x	=
Omission de deux familles	Test 35	x	-	-	x	*
	Test 36	x	-	x	-	*
	Test 37	x	-	x	x	*
	Test 38	x	x	-	-	**
	Test 39	x	x	-	x	=
	Test 40	x	x	x	-	***
Omission de trois familles	Test 41	x	x	-	-	***
	Test 42	x	-	x	-	***
	Test 43	x	-	-	x	***
	Test 44	x	-	-	-	*

x: famille présente; -: famille omise ; = : pas de différence significative ; * : significatif au seuil de 5% ; ** : significatif au seuil de 1% ; *** : significatif au seuil de 0.1% ; RAF : reconstitution aromatique fruitée.

1.2.2. Rôle des composés au sein de chaque famille

L'omission au sein de chacune des 4 familles de molécules la composant, seules ou en mélange, aux concentrations représentant une chauffe moyenne, a également été étudiée. Les résultats sont présentés du **Tableau 48** au **Tableau 51**.

Au sein de la famille des dérivés du furfural, l'ensemble des omissions comprenant le 2-furanemethanthiol sont significativement perçues par le panel (**Tableau 48**, $p < 0,05$, tests 48, 52, 55, 57, 59, 61, 63, 65 et 66, 68 à 70, 72 à 74). Ce résultat confirme la place prépondérante de ce composé au sein de cette famille, et son impact direct sur la perception de la RAF aux vues de sa concentration nettement supraliminaire. Son comportement est d'autant plus intéressant que lorsqu'il se retrouve seul en mélange avec les 13 esters, le panel n'arrive pas à le différencier de la reconstitution complète qui contient, elle, ces 13 esters et l'ensemble des 5 composés de la famille des dérivés du furfural (**Tableau 48**, $p < 0,05$, test 71). Ce résultat tend à indiquer que ce composé pourrait à lui seul presque résumer le mélange d'odeurs de cette famille. De tels effets ont récemment été démontrés dans la littérature avec l'existence de « composés clés » au sein

d'un mélange odorant pouvant à eux seuls résumer la qualité de l'odeur perçue (Romagny *et al.*, 2017).

Tableau 48 : Impact olfactif de l'omission d'un ou plusieurs composés de la famille des dérivés du furfural sur la perception de la reconstitution complète en SH.

		RAF	F	5MeF	FOH	2FMT	5OHMeF	Différence significative observée au seuil de :
	Reconstitution complète	x	x	x	x	x	x	
Omission d'un composé	Test 45	x	-	x	x	x	x	=
	Test 46	x	x	-	x	x	x	=
	Test 47	x	x	x	-	x	x	=
	Test 48	x	x	x	x	-	x	**
	Test 49	x	x	x	x	x	-	=
Omission de deux composés	Test 50	x	-	-	x	x	x	*
	Test 51	x	-	x	-	x	x	***
	Test 52	x	-	x	x	-	x	***
	Test 53	x	-	x	x	x	-	***
	Test 54	x	x	-	-	x	x	=
	Test 55	x	x	-	x	-	x	***
	Test 56	x	x	-	x	x	-	=
	Test 57	x	x	x	-	-	x	***
	Test 58	x	x	x	-	x	-	=
Test 59	x	x	x	x	-	-	***	
Omission de trois composés	Test 60	x	-	-	-	x	x	=
	Test 61	x	-	-	x	-	x	*
	Test 62	x	-	-	x	x	-	=
	Test 63	x	-	x	-	-	x	***
	Test 64	x	-	x	-	x	-	=
	Test 65	x	-	x	x	-	-	***
	Test 66	x	x	-	-	-	x	***
	Test 67	x	x	-	-	x	-	=
	Test 68	x	x	-	x	-	-	**
Test 69	x	x	x	-	-	-	***	
Omission de quatre composés	Test 70	x	-	-	-	-	x	*
	Test 71	x	-	-	-	x	-	=
	Test 72	x	-	-	x	-	-	***
	Test 73	x	-	x	-	-	-	**
	Test 74	x	x	-	-	-	-	*

x: composé présent; -: composé omis ; = : pas de différence significative ; * : significatif au seuil de 5% ; ** : significatif au seuil de 1% ; *** : significatif au seuil de 0.1% ; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; F, Furfural; 5MeF, 5-méthylfurfural; FOH, 2-Furylméthanol; FMT, 2-Furaneméthanethiol; 5OHMeF, 5-Hydroxyméthylfurfural.

Les omissions au sein de la famille des aldéhydes phénols permettent de mettre en évidence le rôle de deux composés, la coniféraldéhyde et la vanilline (**Tableau 49**). En effet, lorsque ces deux composés sont absents de la reconstitution complète, que ce soit isolément (**Tableau 49**, $p < 0,05$, *tests 76* pour la coniféraldéhyde et *77* pour la vanilline) ou simultanément avec d'autres composés (**Tableau 49**, $p < 0,05$, *tests 80, 84 à 86, 90 à 92, 96 à 98, 100 à 102 et 104* pour la coniféraldéhyde, et *tests 81, 84, 87 et 88, 90, 93 et 94, 96 et 97, 99 à 101, 103 et 104* pour la vanilline), leur absence est toujours significativement perçue par le panel. Ces deux composés étant évalués à des concentrations infraliminaires, leur présence implique donc des modifications de la perception de la RAF via des effets indirects.

Tableau 49 : Impact olfactif de l'omission d'un ou plusieurs composés de la famille des aldéhydes phénols sur la perception de la reconstitution complète en solution hydroalcoolique

	RAF	Sy	Co	V	AcV	VOH	Différence significative observée au seuil de :	
Reconstitution complète	x	x	x	x	x	x		
Omission d'un composé	Test 75	x	-	x	x	x	=	
	Test 76	x	x	-	x	x	***	
	Test 77	x	x	x	-	x	***	
	Test 78	x	x	x	x	-	=	
	Test 79	x	x	x	x	x	-	
Omission de deux composés	Test 80	x	-	-	x	x	x	**
	Test 81	x	-	x	-	x	x	***
	Test 82	x	-	x	x	-	x	=
	Test 83	x	-	x	x	x	-	=
	Test 84	x	x	-	-	x	x	*
	Test 85	x	x	-	x	-	x	***
	Test 86	x	x	-	x	x	-	*
	Test 87	x	x	x	-	-	x	*
	Test 88	x	x	x	-	x	-	*
Test 89	x	x	x	x	-	-	=	
Omission de trois composés	Test 90	x	-	-	-	x	x	***
	Test 91	x	-	-	x	-	x	*
	Test 92	x	-	-	x	x	-	*
	Test 93	x	-	x	-	-	x	***
	Test 94	x	-	x	-	x	-	**
	Test 95	x	-	x	x	-	-	=
	Test 96	x	x	-	-	-	x	***
	Test 97	x	x	-	-	x	-	***
	Test 98	x	x	-	x	-	-	**
	Test 99	x	x	x	-	-	-	**
Omission de quatre composés	Test 100	x	-	-	-	-	x	**
	Test 101	x	-	-	-	x	-	*
	Test 102	x	-	-	x	-	-	*
	Test 103	x	-	x	-	-	-	***
	Test 104	x	x	-	-	-	-	***

x: composé présent; -: composé omis; = : pas de différence significative ; * : significatif au seuil de 5% ; ** : significatif au seuil de 1% ; ***: significatif au seuil de 0.1% ; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; Sy: syringaldéhyde; Co: coniféraldéhyde; V: vanilline; AcV: acétovanillone; VOH: alcool vanillique.

L'omission des diastéréoisomères de la whisky lactone n'est significativement perçue que pour la forme *cis*- (Tableau 50, $p < 0,01$, test 105). Ce résultat met donc en évidence que ce composé

joue un rôle direct sur la perception du mélange contenant l'ensemble des composés du bois, mais également au sein de sa famille chimique du fait de la concentration nettement supraliminaire où il a été testé.

Tableau 50 : Impact olfactif de l'omission des diastéréoisomères de la whisky lactone sur la perception de la reconstitution complète en SH.

	RAF	<i>cis</i> -WL	<i>trans</i> -WL	Différence significative observée au seuil de :
Reconstitution complète	x	x	x	
Test 105	x	-	x	**
Test 106	x	x	-	=

x: composé présent; -: composé omis; = : pas de différence significative ; ** : significatif au seuil de 1% ; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; *cis*-WL, *cis*-Whisky lactone à 55 µg/L (50/50, (4S,5S)/(4R,5R)); *trans*-WL, *trans*-Whisky lactone à 43 µg/L (50/50, (4S,5R)/(4R,5S)).

Les tests d'omissions réalisés au sein de la famille des phénols permettent de mettre en évidence le rôle particulier de l'eugénol qui, lorsqu'il est omis de la reconstitution complète, est significativement perçu par les dégustateurs (**Tableau 51**, $p < 0,05$, *test 107, 110 et 111*). Ce résultat semble cohérent avec le fait que ce composé est testé à une concentration supérieure à son seuil de détection et indique qu'il joue un rôle direct sur la perception de l'arôme fruité.

Tableau 51 : Impact olfactif de l'omission d'un ou plusieurs composés de la famille des phénols sur la perception de la reconstitution complète en SH.

		RAF	E	G	4MeG	Différence significative observée au seuil de :
	Reconstitution complète	x	x	x	x	
Omission d'un composé	Test 107	x	-	x	x	**
	Test 108	x	x	-	x	=
	Test 109	x	x	x	-	=
Omission de deux composés	Test 110	x	-	-	x	**
	Test 111	x	-	x	-	*
	Test 112	x	x	-	-	**

x: composé présent; -: composé omis; = : pas de différence significative ; * : significatif au seuil de 5% ; ** : significatif au seuil de 1% ; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; E, Eugénol; G, Gaiacol; 4MeG, 4-méthylgaiacol.

L'ensemble de ces tests d'omission permet de mettre en évidence en solution modèle, le rôle de plusieurs composés, et notamment l'impact direct du 2-furanéméthanthiol, de l'eugénol et de la *cis*-whisky lactone, ainsi que l'impact indirect de la coniféraldéhyde et de la vanilline sur la perception de l'arôme fruité des vins rouges.

2. Impact qualitatif

Des analyses descriptives des reconstitutions représentant les chauffe légère, moyenne et haute ont été réalisées au préalable aux concentrations décrites dans **Tableau 3** (p. 57). Le panel 5 a ainsi généré des descripteurs pour l'ensemble de ces reconstitutions. Les descripteurs significativement les plus cités par le panel sont « grillé /toasté », « épicé » et « fumé ». Pour l'établissement des profils sensoriels, ces descripteurs sont venus enrichir la liste de ceux décrivant le caractère fruité.

2.1. Impact des composés d'intérêt seuls

L'intensité des descripteurs a ensuite été évaluée pour les composés ayant montré un comportement intéressant individuellement aux concentrations représentant une chauffe moyenne (**Tableau 23**, p. 76). Les résultats sont présentés sur la **Figure 53**.

L'ajout d'eugénol à la RAF entraîne une augmentation significative de la perception de « l'intensité générale » ainsi que des notes « fruits frais » et « épicé » (**Figure 53a**, $p < 0,05$). Concernant le caractère « fruits confiturés », une diminution de sa perception est observée lors de l'ajout de ce phénol (**Figure 53a**, $p < 0,01$).

L'ajout de vanilline à la RAF augmente significativement la perception des notes « fruits confiturés » et « toasté, grillé » (**Figure 53b**, $p < 0,05$). Ce composé module donc la perception de certaines notes fruitées, et même s'il est ajouté à des teneurs infraliminaires, via des interactions perceptives toutes particulières. De précédents travaux en solution hydroalcoolique ont montré que la vanilline ainsi que ces dérivés ne jouaient pas d'effet significatifs dans la perception des notes fruitées, en ayant cependant recouru à une concentration en ce composé bien inférieure à celle de notre approche (40 µg/L, Escudero *et al*, 2007). Pour le descripteur « toasté / grillé », ce résultat est plus surprenant et n'avait jamais été, à notre connaissance, souligné par le passé.

La coniféraldéhyde voit son ajout modifier significativement la perception de l'ensemble des notes fruitées à l'exception des « fruits confiturés » (**Figure 53c**, $p < 0,001$). Certains auteurs

considèrent ces composés comme une molécule volatile (Cerdán and Ancín-Azpilicueta, 2006; Cerdán *et al.*, 2004), tandis que d'autres la considère comme non-volatile, l'identifiant comme un composé phénolique (Ibern-Gómez *et al.*, 2001; Setzer, 2011; Zhang *et al.*, 2015). C'est la première fois, à notre connaissance, qu'un rôle perceptif de la coniféraldéhyde est mis en évidence, d'autant plus que son ajout est effectué à des teneurs très largement inférieures à son seuil de détection ($\gg 1$ g/L).

L'ajout de 2-furanéméthanethiol entraîne une augmentation significative de « l'intensité générale », ainsi que des notes « épicées », « fumées » et « toasté / grillées », mais aussi une diminution significative de la perception des caractères « fruits frais » et « fruits rouges » (**Figure 53d**, $p < 0,01$). Ces derniers résultats sont en accord avec les effets observés lors de l'établissement des « seuils » de détection où la présence de ce thiol se traduisait par une augmentation du « seuil » de détection de la RAF (**Figure 50a** et **Figure 51a**). Son impact direct sur le descripteur « toasté / grillé » avait déjà été mis en évidence, certains auteurs soulignant sa contribution aux notes de « café torréfié » (Tominaga *et al.*, 2000, 2006).

Concernant la lactone, l'addition de *cis*-whisky à la RAF conduit à une diminution significative de la perception de « l'intensité générale », des notes « fruits confiturés » et « fruits rouges », ainsi qu'à une augmentation du caractère « épicé » (**Figure 53e**, $p < 0,01$). Ces résultats concernant les notes fruitées sont en accord avec ceux d'Atanasova *et al.* (2004) et de Chaput *et al.* (2012) qui avaient observé, lorsqu'un mélange de *cis*- et *trans*-whisky lactone était ajouté à une solution aqueuse contenant de l'acétate d'isoamyle, une hypo-addition de la perception générale du mélange, ainsi qu'une diminution de l'activation des récepteurs olfactifs de l'acétate d'isoamyle.

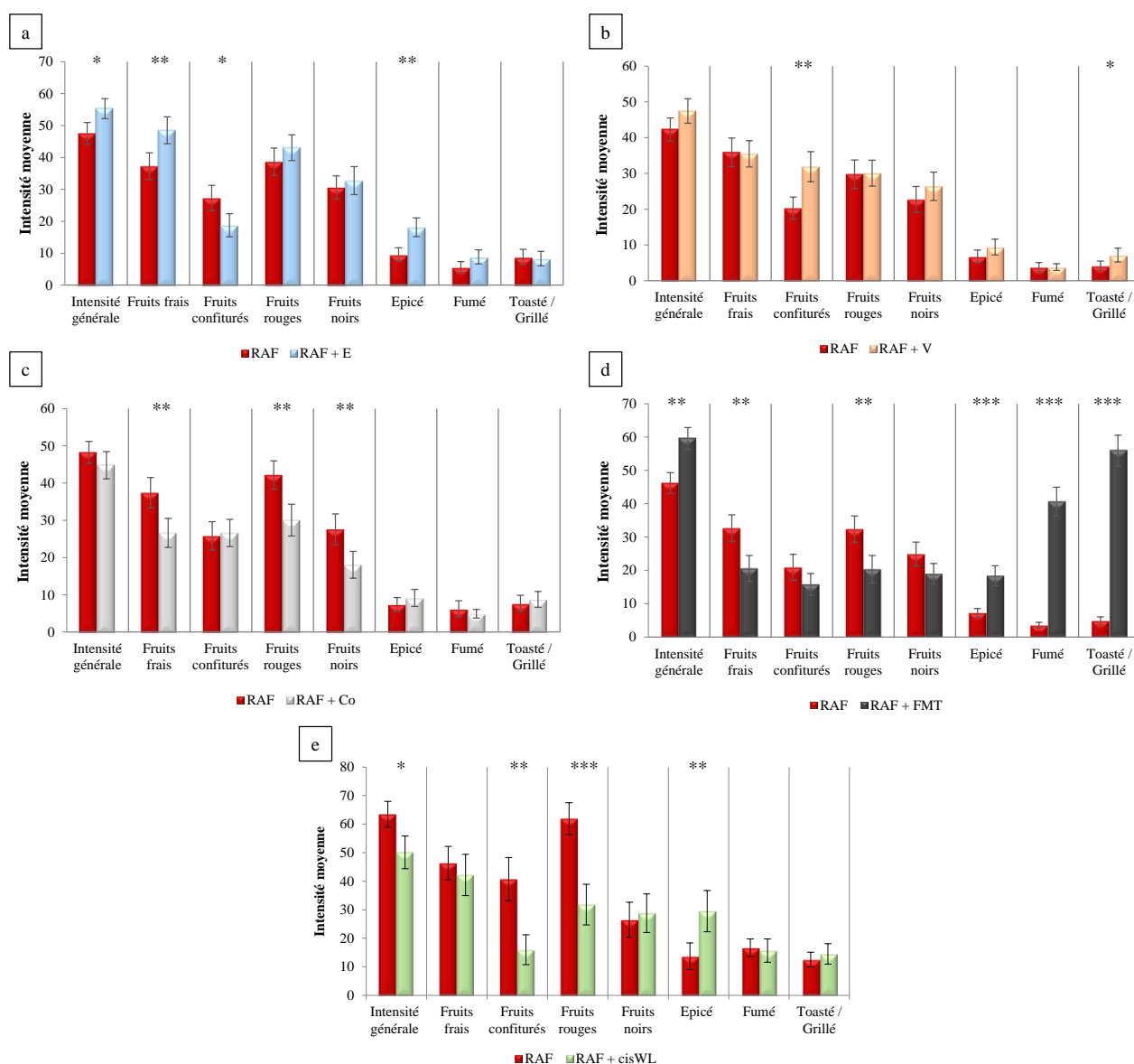


Figure 53 : Impact de l'addition de (a) l'eugénol, (b) la vanilline, (c) la coniféraldéhyde, (d) le 2-furanéméthanthiol et (e) la *cis*- whisky lactone sur la perception qualitative de la RAF.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; E : eugénol ; V : vanilline ; Co : coniféraldéhyde ; FMT : 2-furanéméthanthiol ; cisWL : *cis*-whisky lactone ; * : différence significative observée au seuil de 5% ; ** : différence significative observée au seuil de 1% ; *** : différence significative observée au seuil de 0,1%. Les barres d'erreurs représentent l'écart type.

2.2. Impact des composés conditionnés par la chauffe

2.2.1. *En solution hydroalcoolique*

La perception qualitative en solution hydroalcoolique de la RAF seule ou en présence des composés issus du bois de chêne aux concentrations représentant une chauffe légère (RCL),

moyenne (RCM) ou haute (RCH) a été évaluée grâce à l'établissement de profils sensoriels (**Tableau 23**, p. 76, *Profils 24 à 26*).

Un effet perceptif est observé pour l'ensemble des notes évaluées pour tous les ajouts des composés issus du bois de chêne (**Figure 54**), « l'intensité générale » se trouvant significativement augmentée ($p < 0,05$), tandis que les effets sur les notes fruitées sont variables.

Concernant la note « fruits frais », même si aucune différence ne peut être mise en évidence entre la RAF et la RCL, une diminution significative de l'intensité de ce descripteur est observée lors de l'ajout de la RCM et de la RCF ($p < 0,01$), montrant un effet de masquage dans ces deux dernières conditions. La note « fruits confiturés » se voit elle significativement augmentée lors de l'ajout des composés issus du bois ($p < 0,05$), tandis que la perception des « fruits rouges » est, elle, augmentée pour les chauffes faibles, et diminuée pour les plus fortes chauffes ($p < 0,01$). La perception des « fruits noirs » est, elle, significativement augmentée en présence des molécules issues du bois de chêne en comparaison à la RAF, et ce de manière plus importante lors de l'ajout de la RCF ($p < 0,01$). Pour les descripteurs « épicé », « toasté / grillé » et « fumé », leur perception est globalement significativement augmentée avec la chauffe par rapport à la RAF seule, de ce manière d'autant plus importante que la chauffe augmente ($p < 0,001$).

De manière générale, ces résultats en milieu modèle montrent que les ajouts de molécules issues du bois de chêne entraînent, de manière attendue, une augmentation de la perception des descripteurs caractérisant le bois, tandis que pour les notes fruitées des effets variables sont observés. Ainsi, la chauffe la plus faible va augmenter la perception du fruité des vins, tandis que la plus forte va elle entraîner un masquage des notes « fruits frais » et « fruits rouges ». Ce résultat pour la chauffe la plus forte est en accord avec l'effet de masquage du pool fruité observé lors de l'établissement des « seuils » de détection particuliers (**Figure 52c**).

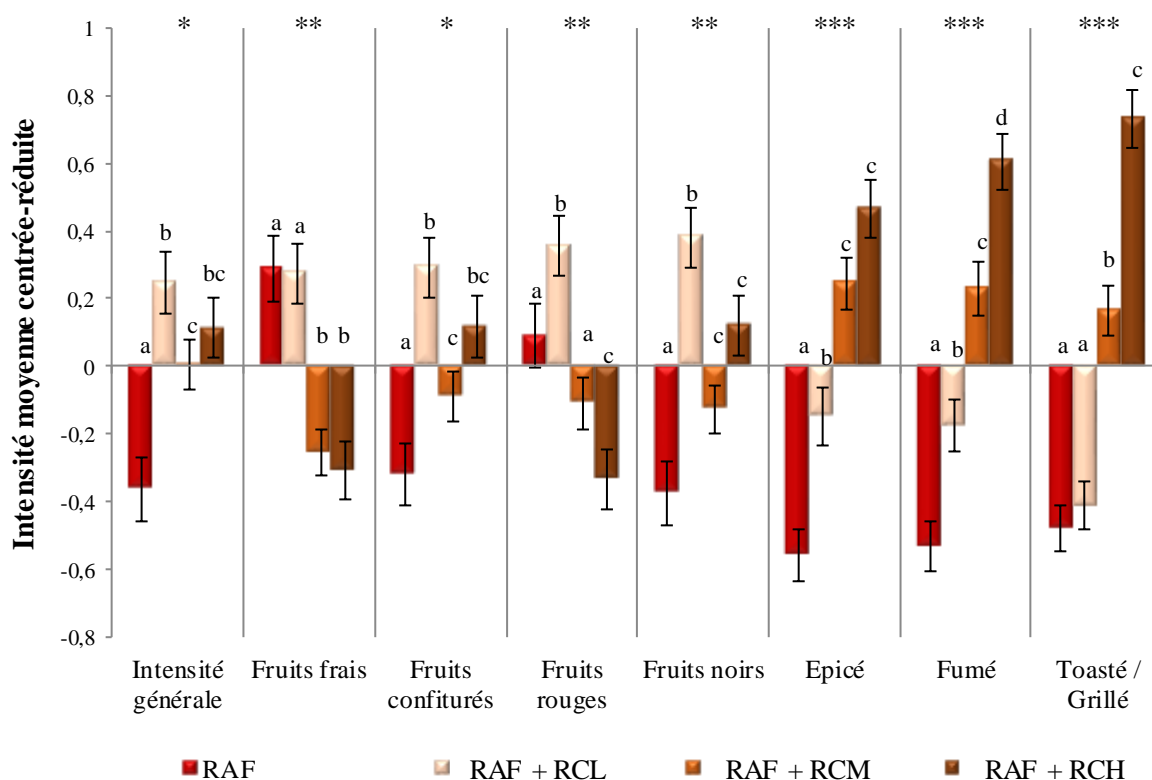


Figure 54 : Effet de l'ajout des composés issus du bois de chêne à différentes teneurs sur la perception qualitative de la RAF en SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; RCL : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe légère ; RCM : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe moyenne ; RCH : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe forte. Les lettres représentent les différents groupes statistiques obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis. Les barres d'erreurs indiquent l'écart type.

2.2.2. *Dans du vin rouge désaromatisé*

La perception qualitative dans du vin rouge désaromatisé de la RAF seule ou en présence de la RCL, RCM ou RCH a aussi été évaluée grâce à la réalisation de profils sensoriels (Tableau 23, p. 76, Profils 27 à 29).

Les résultats observés pour les descripteurs fruités sont globalement similaires à ceux mis en évidence dans les mêmes conditions en solution hydroalcoolique, même si de petites différences sont notables (Figure 55). Ainsi, l'ajout de la RCL conduit à une augmentation significative de la perception des notes « fruits confiturés » et « fruits noirs » ($p < 0,05$). « L'intensité générale » voit son expression augmenter significativement avec la chauffe, tout comme les descripteurs « fumé » et « toasté / grillé » ($p < 0,05$), tandis que l'expression de la note de « fruits frais » décroît significativement avec la chauffe ($p < 0,01$).

Enfin, comme en solution hydroalcoolique, un effet d'augmentation des notes boisées est observé avec la simulation de l'augmentation de l'intensité de la chauffe.

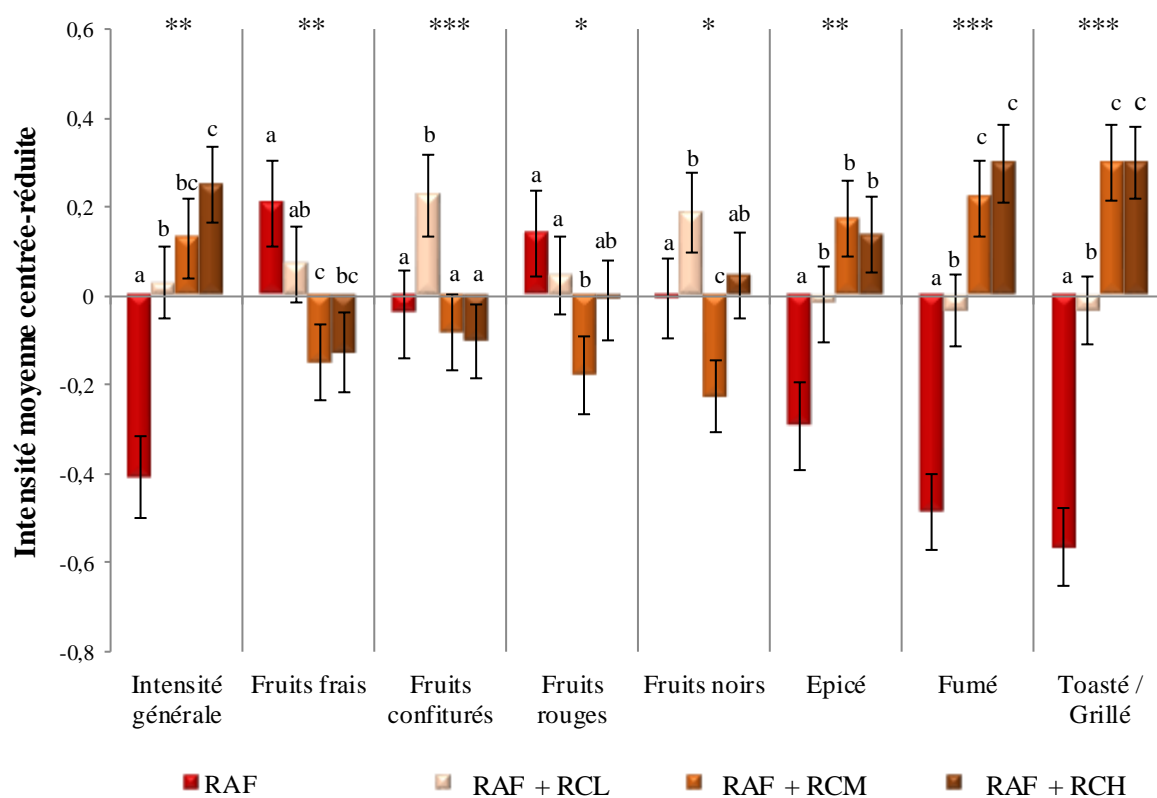


Figure 55 : Effet de l'ajout des composés issus du bois de chêne à différentes teneurs sur la perception qualitative de la RAF dans du vin rouge désaromatisé.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; RCL : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe légère ; RCM : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe moyenne ; RCH : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe forte. Les lettres représentent les différents groupes statistiques obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis. Les barres d'erreurs indiquent l'écart type.

2.2.3. Dans un vin rouge

Dans du vin rouge, la perception qualitative de ce dernier seul ou en présence de la RCL, RCM ou RCH a été évaluée grâce à l'établissement de profils sensoriels (Tableau 23, p. 76, Profils 30 à 32).

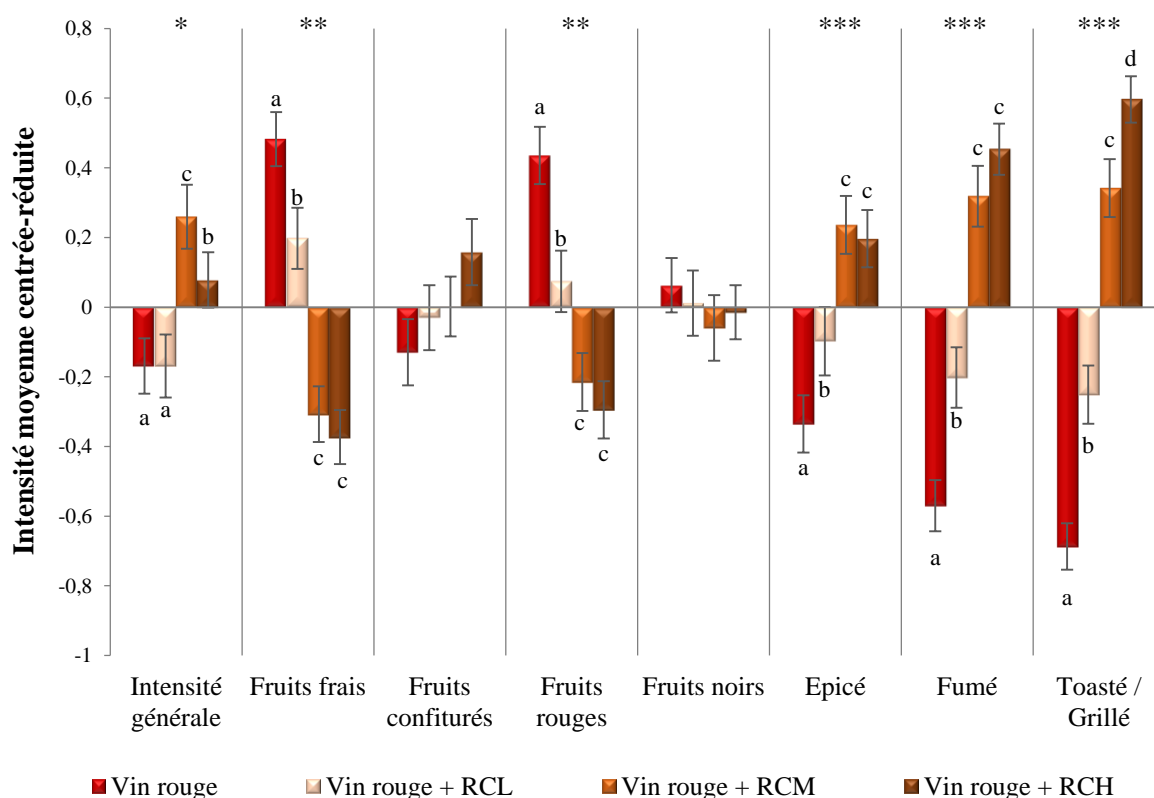


Figure 56 : Effet de l'ajout des composés issus du bois de chêne à différentes teneurs sur la perception d'un vin rouge.

RCL : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe légère ; RCM : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe moyenne ; RCH : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe forte. Les lettres représentent les différents groupes statistiques obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis. Les barres d'erreurs indiquent l'écart type.

Aucun effet significatif n'a pu être montré pour les notes de « fruits confiturés » et de « fruits noirs » (Figure 56, $p > 0,05$). Pour les descripteurs caractéristiques du bois, un effet similaire aux autres matrices est observé, avec un accroissement de leur perception avec l'augmentation de la chauffe, et notamment pour le descripteur « toasté / grillé » ($p < 0,001$). La perception de l'intensité générale se voit augmenter significativement avec l'ajout de la RCM et de la RCH ($p < 0,05$), tandis qu'un masquage des notes « fruits frais » et « fruits rouges » est observé avec l'augmentation de la chauffe ($p < 0,01$). Pour ces deux derniers descripteurs, les effets observés pour la chauffe la plus légère divergent de ceux observés dans les 2 précédentes matrices (Figure 54 et Figure 55). Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la complexité et les différences de concentrations retrouvées pour la composante volatile, et notamment pour les esters (Villamor et Ross, 2013).

II. ÉTUDE DE LA VOLATILITÉ D'ESTERS EN PRÉSENCE DE COMPOSÉS ISSUS DU BOIS DE CHÊNE

1. Rôle des composés aux comportements particuliers

Les coefficients de partage de 9 esters de la RAF seuls ou en présence d'eugénol, de vanilline, de 2-furanéméthanthiol, de coniféraldéhyde ou encore de *cis*-whisky lactone ont été évalués en solution hydroalcoolique. Les composés issus du bois ont été ajoutés à des teneurs représentatives d'une chauffe moyenne (**Tableau 3**, p. 57). Un résultat significatif a été obtenu uniquement pour la coniféraldéhyde (**Figure 57**).

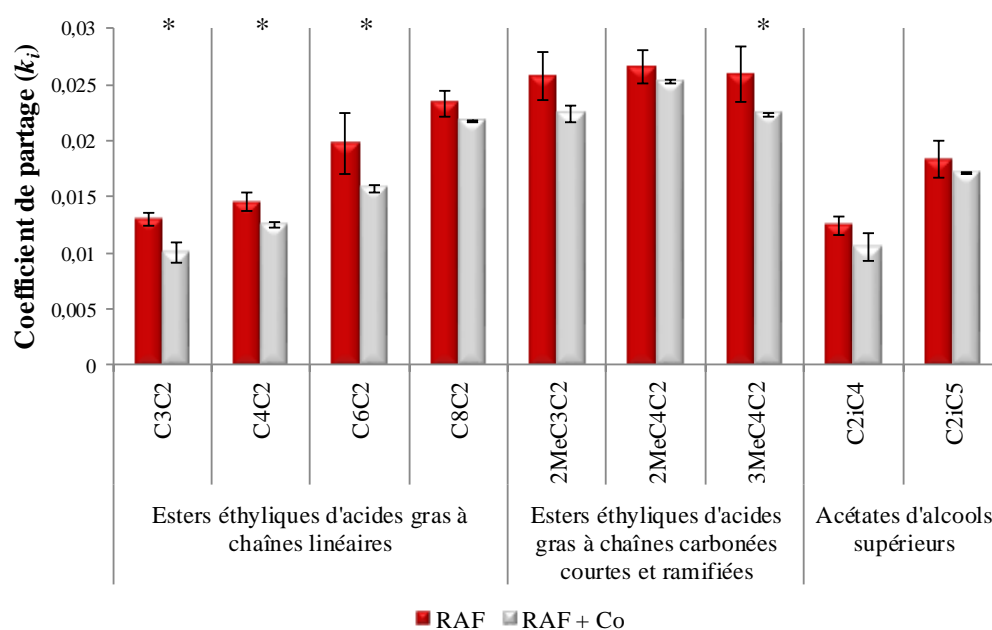


Figure 57 : Effets de l'ajout de coniféraldéhyde sur les coefficients de partage d'esters.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; Co : coniféraldéhyde ; C3C2 : propanoate d'éthyle ; C4C2 : butanoate d'éthyle ; C6C2 : hexanoate d'éthyle ; C8C2 : octanoate d'éthyle ; 2MeC3C2 : 2-méthylpropanoate d'éthyle ; 2MeC4C2 : 2-méthylbutanoate d'éthyle ; 3MeC4C2 : 3-méthylbutanoate d'éthyle ; C2iC4 : acétate de 2-méthylpropyle ; C2iC5 : acétate de 3-méthylbutyle.

* : différence significative observée au seuil de 5% grâce au test de Wilcoxon. Les barres d'erreurs indiquent l'écart type.

L'ajout de coniféraldéhyde à la matrice génère une diminution significative du coefficient de partage de 4 esters, montrant que l'ajout de cet aldéhyde phénol entraîne une diminution de la présence dans l'espace de tête de certains composés de la RAF dans la matrice (**Figure 57**, $p < 0,05$).

Ce résultat est d'autant plus surprenant que la coniféraldéhyde est ajoutée à une teneur largement comprise dans la zone de dilution infinie, avec une fraction molaire de $4,3 \cdot 10^{-6}$, conditions où son effet sur la volatilité des esters n'était pas prévisible.

Ces résultats vont dans le sens de ceux obtenus lors de la réalisation des profils sensoriels pour les composés d'intérêts. L'ajout de coniféraldéhyde entraîne une diminution de la présence de certains esters dans la phase gazeuse, ce qui se traduit par une modification de stimulation olfactive du dégustateur, pouvant conduire à une modification de la perception de certaines notes fruitées (**Figure 53c**, $p < 0,05$). Une des hypothèses pouvant être avancées pour expliquer cette modification de volatilité des esters en présence coniféraldéhyde est que ce composé est doté d'un cycle aromatique qui pourrait générer des interactions physico-chimiques avec les esters. En effet, certains auteurs ont suggéré que l'ajout de composés phénoliques, possédant eux aussi un cycle aromatique, pouvait engendrer des interactions avec les molécules volatiles, à des concentrations supérieures, notamment grâce à des liaisons hydrogènes (Jung *et al.*, 2000 ; Dufour et Bayonnove, 1999 ; Villamor et Ross, 2013).

2. Impact des composés représentant les différentes chauffes sur la libération des esters dans l'espace de tête

Les coefficients de partage des esters de la RAF seuls ou après l'ajout des composés issus du bois de chêne à des concentrations représentant une chauffe légère, moyenne ou haute ont été évalués (**Tableau 3**, p. 57). Les résultats sont présentés sur la **Figure 58**.

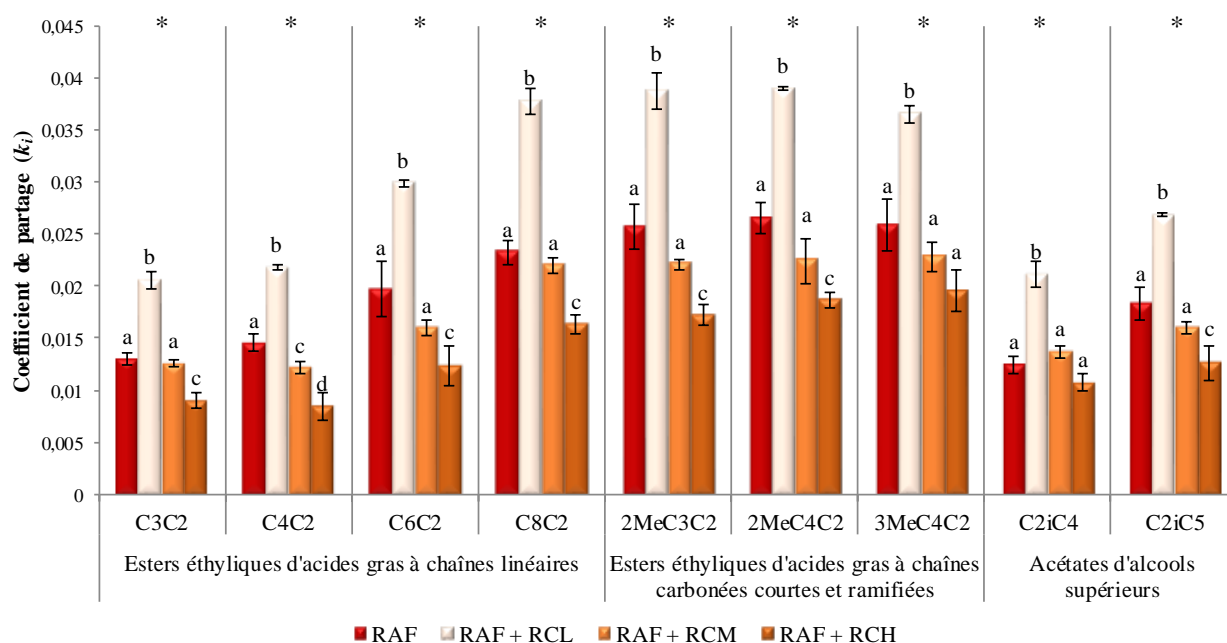


Figure 58 : Effets de l'ajout des composés issus du bois de chêne à des teneurs représentant une chauffe légère, moyenne, et haute sur les coefficients de partage d'esters.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; RCL : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe légère ; RCM : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe moyenne ; RCH : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe forte ; C3C2 : propanoate d'éthyle ; C4C2 : butanoate d'éthyle ; C6C2 : hexanoate d'éthyle ; C8C2 : octanoate d'éthyle ; 2MeC3C2 : 2-méthylpropanoate d'éthyle ; 2MeC4C2 : 2-méthylbutanoate d'éthyle ; 3MeC4C2 : 3-méthylbutanoate d'éthyle ; C2iC4 : acétate de 2-méthylpropyle ; C2iC5 : acétate de 3-méthylbutyle ; * : différence significative observée au seuil de 5%. Les lettres représentent les différents groupes statistiques obtenus grâce au test de Kruskal-Wallis. Les barres d'erreurs indiquent l'écart type.

La présence des composés issus du bois de chêne à des teneurs représentant une chauffe légère entraîne une augmentation significative du coefficient de partage pour tous les esters testés (**Figure 58**, $p < 0,05$). Pour l'ajout des composés de la RCM, aucun effet significatif n'est observé par rapport à la RAF seule (**Figure 58**, $p > 0,05$), à l'exception du butanoate d'éthyle pour lequel une diminution significative est mise en évidence (**Figure 58**, $p < 0,05$). Enfin, pour les concentrations représentant la chauffe la plus forte, une diminution significative des coefficients de partage de l'ensemble des esters de la RAF est observée ($p < 0,05$), à l'exception du 3-méthylbutanoate d'éthyle et de l'acétate de 2-méthylpropyle (**Figure 58**, $p > 0,05$).

Comme présenté dans le **Tableau 52**, les ajouts de la RCL, de la RCM ou de la RCH ont lieu à des concentrations ne relevant pas de la dilution infinie telle que défini par Alessi *et al.* (1991). Les effets de modifications des coefficients de partage observés semblent, ainsi, peu surprenants.

Tableau 52 : Fractions molaires des composés issus du bois de chêne aux différentes teneurs représentant une chauffe légère, moyenne et haute en présence de la RAF.

	Dérivés du furfural	Lactones	Aldéhydes phénols	Phénols	Somme
RCL	7,54E-04	2,36E-05	5,48E-05	2,94E-06	8,36E-04
RCM	9,48E-04	2,36E-05	9,06E-05	4,07E-06	1,07E-03
RCH	1,06E-03	1,18E-05	1,61E-04	5,90E-06	1,24E-03

RCL : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe légère ; RCM : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe moyenne ; RCH : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe forte.

Ces résultats montrent que la présence de la RCL va entraîner une augmentation de la quantité d'esters dans l'espace de tête, phénomène qui peut être corrélé avec l'augmentation de la perception de notes fruitées observées en solution hydroalcoolique (**Figure 54**, p. 183). Une corrélation analogue est observée entre l'évolution des coefficients de partage des esters en présence des composés du bois aux teneurs simulant une chauffe forte et les modifications sensorielles observées (**Figure 54**, p. 183).

III. EFFETS PERCEPTIFS DUS A LA RÉALISATION DU MÉLANGE D'ODEURS EN SOLUTION

1. Effets quantitatifs

Les reconstitutions aromatiques pour lesquelles des interactions perceptives ont été mises en évidence dans ce travail ont fait l'objet d'une étude complémentaire. Les verres doubles ont été utilisés afin de comparer l'odeur du mélange en solution à l'odeur de ses constituants. Le **Tableau 53** rassemble les mélanges étudiés pour chacune des reconstitutions représentatives des différentes chauffes (**Tableau 3**, p. 57) et les résultats obtenus.

Tableau 53 : Effets de la mise en mélange des composés issus du bois de chêne aux teneurs représentant différentes chauffes à la RAF en SH au sein des compartiments des verres doubles.

	Echantillons comparés				Différence significative observée au seuil de :
	Modalité 1		Modalité 2		
	Compartiment 1	Compartiment 2	Compartiment 1	Compartiment 2	
Test VD12	RCL	RAF	RCL + RAF	RCL + RAF	**
Test VD13	RCM	RAF	RCM + RAF	RCM + RAF	N. S
Test VD14	RCH	RAF	RCH + RAF	RCH + RAF	*

VD : verres doubles ; * : significatif au seuil de 5% ; ** : significatif au seuil de 1% ; N.S : aucune différence significative observée ; RAF : reconstitution aromatique fruitée ; RCL : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe légère ; RCM : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe moyenne ; RCH : composés issus du bois de chêne ajoutés de manière à représenter une chauffe forte.

Pour les composés du bois de chêne à des teneurs représentatives des chauffes légère et haute , le panel est capable de distinguer l'odeur du mélange réalisé en solution à celle résultant de ces 2 constituants (**Tableau 53**, tests *VD12* et *VD14*, $p < 0,05$), tandis qu'aux teneurs représentatives d'une chauffe moyenne aucun effet significatif n'est observé (**Tableau 53**, test *VD13*, $p > 0,05$).

Pour cette dernière reconstitution, les données obtenues sont globalement en accord avec les phénomènes observés lors de l'ajout des composés du bois à la RAF. En effet, dans ces conditions la volatilité des esters ne se trouve pas modifiée si ce n'est pour le butanoate d'éthyle (**Figure 58**, p. 188), suggérant que des interactions pré-sensorielles ne sont pas à l'origine des interactions perceptives mises en évidence lors des profils sensoriels en solution hydroalcoolique (**Figure 54**, p. 183).

Pour les deux autres reconstitutions aromatiques, celles considérant les composés du bois conformes aux chauffes faibles et fortes, les résultats obtenus sont pleinement compatibles avec ceux concernant la volatilité de chaque ester analysé qui est affectée par la présence, dans de telles conditions, des composés du bois (**Figure 58**, p. 188).

Ainsi, l'addition des composés issus du bois à des teneurs représentant une chauffe légère ou haute générerait effectivement des modifications pré-sensorielles qui peuvent, en partie au moins, expliquer les interactions perceptives mises en évidence.

2. Effets qualitatifs

Dans le cas des reconstitutions représentatives des chaufes légères et hautes, où l'odeur du mélange en solution a été distinguée de celle résultant de ses constituants, des profils sensoriels ont été établis afin d'évaluer les conséquences qualitatives de ces mélanges (Tableau 24, p. 78, tests *VD6* et *VD7*). Ces analyses descriptives ont porté sur les mêmes échantillons que ceux ayant subi les analyses discriminatives. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 59.

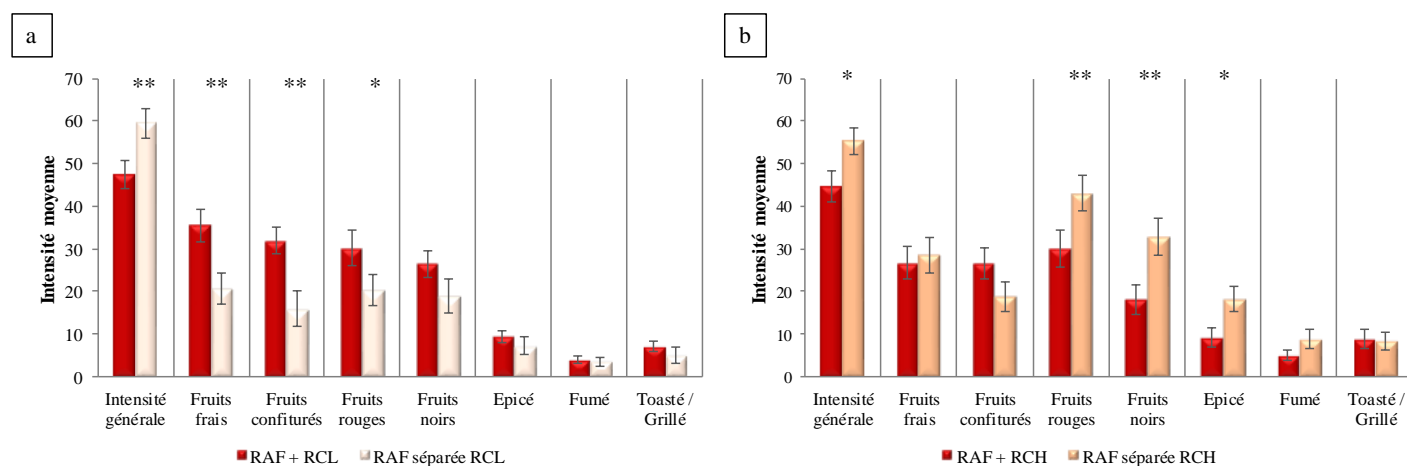


Figure 59 : Effet de la mise en solution de la RAF et des reconstitutions représentatives des chaufes (a) légère et (b) haute sur la perception olfactive en SH.

RAF : reconstitution aromatique fruitée ; RCL : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe légère ; RCM : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe moyenne ; RCH : concentrations ajoutées représentatives d'une chauffe forte ; * : différence significative observée au seuil de 5% grâce au test de Wilcoxon ; ** : différence significative observée au seuil de 1% grâce au test de Wilcoxon. Les barres d'erreurs indiquent l'écart type.

Concernant les composés du bois aux teneurs représentant une chauffe faible, leur mise en mélange physique avec les 13 esters se traduit par une diminution de l'"intensité générale" ainsi qu'une intensification des notes « fruits frais », « fruits confiturés » et « fruits rouges » (RCL : Figure 59a, $p < 0,01$).

Pour ceux évalués aux teneurs représentant une chauffe forte, leur mise en mélange physique avec les 13 esters se traduit par une diminution de « l'intensité générale » ainsi que des notes « fruits rouges » et « fruits noirs » (RCH : Figure 59b, $p < 0,05$).

IV. CONCLUSION

L'analyse sensorielle a permis d'étudier, dans un premier temps, l'impact olfactif de 15 composés issus du bois de chêne sur la perception aromatique fruitée. La réalisation de tests triangulaires a permis de mettre en évidence le rôle de certains composés dans la modification de l'odeur du mélange. Il s'agit de l'eugénol, du 2-furanéméthanthiol, de la *cis*-whisky lactone, de la vanilline et de la coniféraldéhyde, les deux dernières molécules étant présentes à des teneurs infraliminaires. Le comportement de ces composés, des différentes familles issues du bois de chêne, ainsi que de différentes reconstitutions représentant plusieurs types de chauffes du bois par des ajouts de molécules a été évalué plus précisément au niveau quantitatif avec la réalisation de « seuils » de détection particuliers. Il s'est avéré que l'addition de 2-furanéméthanthiol et de *cis*-whisky lactone provoquait une augmentation significative du « seuil » de détection du pool fruité, tandis que la vanilline générait elle une diminution significative de ce « seuil ». Les différentes familles issues du bois de chêne ainsi que les reconstitutions représentant des chauffes légères, moyennes et hautes entraînaient quant à elles une augmentation significative du « seuil » de détection du fruité lors de leur ajout, mettant en évidence un phénomène de masquage de ces molécules sur la perception de l'arôme fruité. Les tests d'omission ont permis de confirmer le rôle essentiel des 5 composés d'intérêt au sein des mélanges.

L'établissement de profils sensoriels a permis d'identifier l'impact qualitatif des différents composés d'intérêt, ainsi que des différentes reconstitutions aromatiques représentant 3 chauffes. Divers effets perceptifs de la qualité sont observés lors de l'addition à la reconstitution aromatique fruitée de l'eugénol, du 2-furanéméthanthiol, de la *cis*- whisky lactone, de la vanilline et de la coniféraldéhyde, aussi bien d'augmentation que de diminution de la perception des notes fruitées. Les ajouts de composés simulant l'apport de différentes chauffes conduisent, quelle que soit la matrice considérée, à une intensification des descripteurs caractérisant la composante boisée. Pour ce qui est des notes fruitées, les effets sont eux aussi manifestes, mais dépendent du niveau de chauffe et de la complexité de la matrice. Néanmoins, les notes de « fruits frais » et « fruits rouges » diminuent avec l'apport de bois aux chauffes moyennes et fortes, tandis que les notes fruitées sont globalement préservées ou intensifiées avec les chauffes légères dans les solutions synthétiques (solution hydroalcoolique et vin rouge désaromatisé).

La détermination des coefficients de partage a permis de montrer que l'ajout de composés issus du bois de chêne à des teneurs représentant une chauffe légère se traduisait par une augmentation de la volatilité des esters, tandis que la chauffe forte engendre elle une diminution de cette volatilité.

L'utilisation des verres compartimentés a permis de mettre en évidence des modifications aussi bien quantitatives que qualitatives de la perception lors de la mise en mélange de la reconstitution fruitée et des composés du bois. Ainsi, la mise en solution de composés du bois simulant l'apport d'une chauffe légère dans la reconstitution fruitée se traduira par une intensification de la plupart des notes fruitées alors que celle d'une chauffe forte provoquera la diminution de certaines de ces notes et sera sans effet sur d'autres.

Globalement, nos résultats témoignent de modifications variables de la composition en esters dans l'espace de tête, modifications liées à l'ajout de composés issus du bois. Celles-ci, témoins de phénomènes pré-sensoriels, peuvent être potentiellement corrélées avec les phénomènes perceptifs observés. Cependant, ces modifications de volatilité ne semblent pas pouvoir expliquer tous les faits observés, et en particulier pour les notes olfactives propres aux composés du bois, ainsi que certains descripteurs fruités, comme le « fruits confiturés » et le « fruits noirs ».

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes penchés sur l'étude d'interactions perceptives affectant l'expression aromatique fruitée des vins rouges, et ce en ayant recours à des approches relevant tant de l'analyse sensorielle que des analyses chimiques et physico-chimiques. Cette démarche a conduit, d'une part, à la mise en avant de nouveaux éléments conditionnant l'expression fruitée et en particulier de l'effet de certains constituants du vin eux-mêmes non-fruités et, d'autre part, à un début de compréhension des phénomènes expliquant les modifications de l'expression aromatique.

Nous avons, dans un premier temps, développé un outil analytique permettant d'évaluer simultanément les coefficients de partage de plusieurs esters. Cet outil utilise une analyse de l'espace de tête couplée à la chromatographie en phase gazeuse à basse pression ainsi qu'une détection grâce à la spectrométrie de masse. L'utilisation de la basse pression au sein de la colonne analytique permet de gagner en robustesse et en durée d'analyse, mais aussi de pouvoir détecter un plus grand nombre d'esters dans la phase gazeuse. Le développement et l'optimisation de cette méthode ont ainsi permis de calculer les coefficients de partage de 9 des 13 esters présents dans la reconstitution aromatique représentant l'arôme fruité des vins rouges, base de notre travail.

Nous avons aussi pu établir, grâce à la réalisation de nombreuses analyses sensorielles, l'occurrence d'interactions perceptives remarquables.

Des profils sensoriels ont ainsi permis de confirmer le rôle de masquage sur la perception de l'arôme fruité des vins rouges de l'acétoïne, du diacétyl, de la γ -butyrolactone et de l'acide acétique. De manière analogue, le rôle de modulation qualitative du DMS sur la perception aromatique fruitée et en particulier sur les notes de « fruits noirs » et « cassis » a été montré. Enfin, les effets de synergie sur la perception du caractère fruité dus à deux esters hydroxylés, le 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle et le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, ont été confirmés.

Cette approche a aussi permis de mettre en avant l'impact d'interactions perceptives remarquables qui n'avaient pas, jusqu'alors, été décrites. Ainsi, les alcools supérieurs, dont l'existence dans les vins est connue depuis de nombreuses années, ont témoigné d'un comportement intéressant. Leur présence engendre, en effet, un phénomène de masquage des notes fruitées des vins rouges, et ce quelle que soit la concentration testée. Enfin, une dernière partie, consacrée à l'étude de l'effet de composés volatils issus du bois de chêne sur la perception aromatique fruitée des vins rouges, met en avant les effets divers des constituants du bois, en

particulier en fonction de leurs concentrations respectives quand ils sont ajoutés en mélange. Ainsi, quand ces composés simulent l'effet d'une chauffe légère, la perception des notes fruitées est globalement augmentée, tandis qu'aux teneurs représentant une chauffe forte, un masquage des notes fruitées est alors mis en lumière.

La détermination des coefficients de partage des esters au sein des mélanges d'odeurs a permis de mettre en évidence des modifications de leur volatilité liées à la réalisation des mélanges.

Par exemple, l'ajout aux esters de l'acétoïne, du diacétyle, de la γ -butyrolactone et de l'acide acétique provoque une diminution de leur présence dans l'espace de tête alors que celui du DMS conduit à une augmentation de leur volatilité. L'ajout de mélanges de composés comme les alcools supérieurs ou les composés issus du bois de chêne affectent également les coefficients de partage des esters. Ces données physico-chimiques attestent de modifications d'ordre pré-sensoriel affectant les esters, et semblent varier de manière analogue aux modifications de la perception du caractère fruité observées.

Enfin, l'utilisation de verres compartimentés a permis de réaliser des observations directes quant aux conséquences sensorielles de la réalisation des mélanges physiques d'odeurs. Ainsi, il a été possible de montrer que des effets pré-sensoriels pouvaient potentiellement permettre d'expliquer certaines interactions perceptives et modifications de coefficients de partage mises en évidence.

Notre travail de thèse a globalement conduit à des avancées tant méthodologiques et conceptuelles qu'en ce qui concerne des apports de connaissances.

La mise au point d'une technique permettant la détermination simultanée des coefficients de partage de plusieurs esters nous a permis de montrer, pour la première fois à notre connaissance, que la mise en mélange de composés volatils pouvait se traduire par une modification de leur volatilité. Certains effets, comme la modification de la volatilité des esters en présence de quelques dizaines de $\mu\text{g/L}$ de DMS, remettent en cause les considérations de la bibliographie actuelle relatives au concept de dilution infinie, puisque les effets de ce composé ont pu être montrés pour des fractions molaires de l'ordre de 10^{-7} .

Néanmoins, des progrès restent à réaliser dans cette approche. En effet, les coefficients de partage de tous les esters représentant le pool fruité des vins rouges n'ont pas pu être établis.

Des efforts tout particuliers devront se porter sur les esters hydroxylés, qui possèdent des propriétés sensorielles remarquables et qui, de par leur structure chimique, présentent une volatilité bien moindre que d'autres. Par exemple, le recours à des techniques d'analyse de l'espace de tête différentes ou bien à d'autres méthodologies de détermination des coefficients que celle employée ici pourra être exploré.

Afin de permettre une compréhension plus exhaustive des conséquences des mélanges d'odeurs, la détermination de la volatilité des esters, même si elle est précieuse, est loin d'être suffisante. Il apparaît donc nécessaire d'œuvrer pour être en capacité de déterminer les coefficients de partage des autres constituants des mélanges. Une approche très fine a pu être mise en œuvre pour le DMS, des données importantes ont pu être obtenues pour les alcools supérieurs, mais pour les autres composés beaucoup reste à entreprendre.

Les interactions pré-sensorielles relevant de la mise en mélange de composés se traduisent par une modification de la stimulation du dégustateur lorsque celui-ci flaire l'atmosphère dans le creux d'un verre. Si la détermination des coefficients de partage donne des renseignements intéressants sur ces interactions, cet outil est loin d'être assez complet, en l'état, pour caractériser comment la stimulation du dégustateur va être modifiée. En effet, ces coefficients de partage sont, d'une part, déterminés en flacons fermés lorsque l'équilibre entre phase liquide et phase gazeuse est atteint, alors que la dégustation se déroule selon d'autres modalités. Un flairage, ou plus exactement une succession de flairages, dans un verre ouvert quelques instants après son remplissage implique des cinétiques de volatilisation bien différentes, tout comme une modification tout au long de la dégustation tant de la composition de l'échantillon que de l'atmosphère dans le verre. De plus, lors d'une séance d'analyse sensorielle, les verres sont agités circulairement de manière à favoriser la volatilisation de leur contenu et faciliter la perception, ce qui nous éloigne sensiblement des conditions de détermination des coefficients de partage que nous avons utilisées... Il apparaît donc que bon nombre de travaux restent à entreprendre avant d'être réellement en capacité de décrire précisément comment le dégustateur est stimulé, et donc comment cette stimulation peut varier tout au long de l'analyse sensorielle, en particulier lorsque la perception varie.

L'approche complémentaire, relativement exploratoire, menée à l'aide de verres compartimentés semble apporter des éléments additionnels notables par rapport à celle se focalisant sur la détermination des coefficients de partage. Elle permet de soumettre au panel des échantillons de mélanges d'odeurs dans des conditions qui reviennent à ce qu'ils soient, ou non, affectés par les conséquences physico-chimiques du mélange et ce, dans des conditions

d'évaluation proches des conditions classiques. En raison, en particulier, des caractéristiques physiques des verres doubles, un véritable travail de validation de l'utilisation de cet outil doit être encore réalisé.

Concernant plus factuellement les apports directs de connaissances, nos travaux ont permis de mettre en avant bon nombre de nouvelles interactions perceptives remarquables.

S'il s'agit de n'en retenir qu'un petit nombre affectant l'expression du caractère fruité, l'effet de masquage dû aux alcools supérieurs, ou encore les rôles que peuvent jouer les composés issus du bois de chêne en fonction de leurs concentrations restent les plus marquant. Ces derniers vont masquer les notes fruitées lorsqu'ils simulent l'apport d'une chauffe forte et les amplifier lorsqu'ils simulent l'apport d'une chauffe légère. Ces deux familles de composés présentent les plus grandes applications technologiques. Ainsi, la mise en œuvre de pratiques, lors de la vinification, visant à la maîtrise des teneurs en alcools supérieurs des vins rouges s'avère un outil de gestion indirecte de leur expression aromatique fruitée. Pour ce qui est des composés issus du bois de chêne, nos résultats indiquent que la maîtrise de leurs profils peut constituer un outil majeur permettant au praticien d'orienter indirectement l'expression fruitée de ses vins rouges. Des acquisitions de données supplémentaires pour illustrer les apports d'autres types de bois, ainsi que le développement d'une approche de modélisation pourraient même conduire à fournir les outils permettant d'élaborer des gammes de produits de tonnellerie aidant à la maîtrise de l'expression fruitée des vins.

L'effet de la coniféraldéhyde mérite également d'être souligné. Pourtant évaluée à des teneurs extrêmement infraliminaires, elle conduit à l'intensification des notes de fruits rouges, noirs et frais d'une manière des plus marquantes. Comme développé dans le manuscrit, certains auteurs ne la considèrent pas comme un composé volatil. Il ne nous appartient pas de trancher ici. Mais ces composés non-volatils constituent une source d'interactions perceptives relevant du niveau pré-sensoriel qui mérite d'être explorée et l'utilisation des outils que nous avons développés ici serait particulièrement appropriée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbott, N., Puech, J.-L., Bayonove, C., and Baumes, R. (1995). Determination of the Aroma Threshold of the cis and trans Racemic Forms of β -Methyl- γ -Octalactone by Gas Chromatography-Sniffing Analysis. *Am. J. Enol. Vitic.* *46*, 292–294.
- Ache, B.W. (2010). Odorant-specific modes of signaling in mammalian olfaction. *Chem. Senses* *35*, 533–539.
- AFNOR (1977). Sensory analysis - Appartus - Wine-tasting glass - ISO 3591. *Anal. Sensorielle*.
- AFNOR (1994). ISO 11035 - Analyse sensorielle -- Recherche et sélection de descripteurs pour l'élaboration d'un profil sensoriel, par approche multidimensionnelle.
- AFNOR (2002). Sensory analysis - Methodology - General guidance for measuring odour, flavour and test detection thresholds by a three-alternative forced-choice (3-AFC) procedure - ISO 13301. *Anal. Sensorielle*.
- AFNOR (2007). Sensory analysis - Methodology - Triangle test - ISO 4120. *Anal. Sensorielle*.
- AFNOR (2008). Sensory analysis - Vocabulary - ISO 5492. *Anal. Sensorielle*.
- AFNOR (2010). Sensory analysis - General guidance for the design of test rooms - ISO 8589. *Anal. Sensorielle*.
- AFNOR (2017). ISO 8588- Analyse sensorielle -- Méthodologie -- Essai "A" - "non A." *Anal. Sensorielle*.
- Alessi, P., Fermeglia, M., and Kikic, I. (1991). Significance of dilute regions. *Fluid Phase Equilibria* *70*, 239–250.
- Allamy, L. (2015). Recherches sur les marqueurs moléculaires de l'arôme de « fruits cuits » des raisins et des vins rouges issus des cépages Merlot et Cabernet-Sauvignon: Approches sensorielle, analytique et agronomique (Bordeaux).
- Andriot, I., Harrison, M., Fournier, N., and Guichard, E. (2000). Interactions between Methyl Ketones and β -Lactoglobulin: Sensory Analysis, Headspace Analysis, and Mathematical Modeling. *J. Agric. Food Chem.* *48*, 4246–4251.
- Anocibar Beloqui, A., Kotseridis, Y., and Bertrand, A. (1996). Détermination de la teneur en disulfure de diméthyle dans quelques vins rouges. *J. Int. Sci. Vigne Vin*.
- Antalick, G., Tempère, S., Šuklje, K., Blackman, J.W., Deloire, A., de Revel, G., and Schmidtke, L.M. (2015). Investigation and Sensory Characterization of 1,4-Cineole: A Potential Aromatic Marker of Australian Cabernet Sauvignon Wine. *J. Agric. Food Chem.* *63*, 9103–9111.
- Aronson, J., and Ebeler, S.E. (2004). Effect of polyphenol compounds on the headspace volatility of flavors. *Am. J. Enol. Vitic.* *55*, 13–21.
- Arvisenet, G., Guichard, E., and Ballester, J. (2016). Taste-aroma interaction in model wines: Effect of training and expertise. *Food Qual. Prefer.* *52*, 211–221.
- ASTM E679 (2004). Standard Practice for Determination of Odor and Taste Thresholds By a Forced - Choice Ascending Concentration Series Method of Limits |.

ASTM E1432 (2004). Standard Practice for Defining and Calculating Individual and Group Sensory Thresholds from Forced-Choice Data Sets of Intermediate Size.

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

Atanasova, B., Thomas-Danguin, T., Langlois, D., Nicklaus, S., and Etiévant, P. (2004). Perceptual interactions between fruity and woody notes of wine. *Flavour Fragr. J.* *19*, 476–482.

Atanasova, B., Thomas-Danguin, T., Chabanet, C., Langlois, D., Nicklaus, S., and Etiévant, P. (2005a). Perceptual Interactions in Odour Mixtures: Odour Quality in Binary Mixtures of Woody and Fruity Wine Odorants. *Chem. Senses* *30*, 209–217.

Atanasova, B., Thomas-Danguin, T., Langlois, D., Nicklaus, S., Chabanet, C., and Etiévant, P. (2005b). Perception of wine fruity and woody notes: influence of peri-threshold odorants. *Food Qual. Prefer.* *16*, 504–510.

Athès, V., Peña y Lillo, M., Bernard, C., Pérez-Correa, R., and Souchon, I. (2004). Comparison of Experimental Methods for Measuring Infinite Dilution Volatilities of Aroma Compounds in Water/Ethanol Mixtures. *J. Agric. Food Chem.* *52*, 2021–2027.

Atlan, S. (2007). Modélisation de la libération des composés d'arôme à partir de matrices alimentaires dans des systèmes expérimentaux et en bouche : détermination des propriétés et mécanismes de transfert de matière (Paris, AgroParisTech).

Auvray, M., and Spence, C. (2008). The multisensory perception of flavor. *Conscious. Cogn.* *17*, 1016–1031.

Ayed, C., Lubbers, S., Andriot, I., Merabtine, Y., Guichard, E., and Tromelin, A. (2014). Impact of structural features of odorant molecules on their retention/release behaviours in dairy and pectin gels. *Food Res. Int.* *62*, 846–859.

Aznar, M., Tsachaki, M., Linforth, R.S.T., Ferreira, V., and Taylor, A.J. (2004). Headspace analysis of volatile organic compounds from ethanolic systems by direct APCI-MS. *Int. J. Mass Spectrom.* *239*, 17–25.

Ballester, J. (2004). Mise en évidence d'un espace sensoriel et caractérisation des marqueurs relatifs à l'arôme des vins issus du cépage Chardonnay (Dijon).

Ballester, J., Dacremont, C., Fur, Y.L., and Etiévant, P. (2005). The role of olfaction in the elaboration and use of the Chardonnay wine concept. *Food Qual. Prefer.* *16*, 351–359.

Ballester, J., Patris, B., Symoneaux, R., and Valentin, D. (2008). Conceptual vs. perceptual wine spaces: Does expertise matter? *Food Qual. Prefer.* *19*, 267–276.

Ballester, J., Abdi, H., Langlois, J., Peyron, D., and Valentin, D. (2009). The odor of colors: Can wine experts and novices distinguish the odors of white, red, and rosé wines? *Chemosens. Percept.* *2*, 203.

Barbe, J.C. (2013). Contribution à l'étude de déterminants de la qualité en œnologie. Recherches sur l'expression aromatique des vins - Maîtrise des teneurs en dioxyde de soufre. (Université Bordeaux Segalen).

Barbe, J.C., and Bertrand, A. (1996). Dosage de composés volatils issus du bois de chêne. Application à l'élevage de vins en fûts. *J Sci Tech Tonnellerie* *2*, 77–82.

- Barkat, S. (2005). La qualité perçue des mélanges odorants : analyses psychophysologiques.
- Barkat, S., Poncelet, J., Landis, B.N., Rouby, C., and Bensafi, M. (2008). Improved smell pleasantness after odor-taste associative learning in humans. *Neurosci. Lett.* *434*, 108–112.
- Barkat, S., Berre, E.L., Coureaud, G., Sicard, G., and Thomas-Danguin, T. (2012). Perceptual Blending in Odor Mixtures Depends on the Nature of Odorants and Human Olfactory Expertise. *Chem. Senses* *37*, 159–166.
- Bayarri, S., Taylor, A.J., and Hort, J. (2006). The Role of Fat in Flavor Perception: Effect of Partition and Viscosity in Model Emulsions. *J. Agric. Food Chem.* *54*, 8862–8868.
- Bayonove, C.L., Baumes, R.L., Crouzet, J., and Gunata, Z. (1998). In *Oenologie, Fondaments Scientifiques et Technologiques*, p.
- Benjamin, O., Leus, M., and Everett, D.W. (2011). Static headspace analysis of volatile compounds released from β -lactoglobulin-stabilized emulsions determined by the phase ratio variation method. *Food Res. Int.* *44*, 417–424.
- Berglund, B., Berglund, U., Lindvall, T., and Svensson, L.T. (1973). A quantitative principle of perceived intensity summation in odor mixtures. *J. Exp. Psychol.* *100*, 29.
- Berglund, B., Berglund, U., and Lindvall, T. (1976). Psychological processing of odor mixtures. *Psychol. Rev.* *83*, 432–441.
- Berre, E.L., Jarmuzek, E., Béno, N., Etiévant, P., Prescott, J., and Thomas-Danguin, T. (2010). Learning Influences the Perception of Odor Mixtures. *Chemosens. Percept.* *3*, 156–166.
- Blakeslee, A.F. (1918). Unlike reaction of different individuals to fragrance in verbena flowers. *Science* *48*, 298–299.
- Blanchard, L. (2000). Recherche sur la contribution de certains thiols volatils à l'arôme des vins rouges : étude de leur genèse et de leur stabilité (Bordeaux 2).
- Blumberg, L.M. (1997a). Theory of fast capillary gas chromatography. Part 1: Column efficiency. *J. Sep. Sci.* *20*, 597–604.
- Blumberg, L.M. (1997b). Theory of fast capillary gas chromatography part. 2: Speed of analysis. *J. Sep. Sci.* *20*, 679–687.
- Blumberg, L.M. (1999a). Theory of fast capillary gas chromatography part 4: Column performance vs. liquid film thickness. *J. Sep. Sci.* *22*, 501–508.
- Blumberg, L.M. (1999b). Theory of fast capillary gas chromatography-Part 3: Column performance vs. gas flow rate. *J. Sep. Sci.* *22*, 403–413.
- Borysik, A.J., Briand, L., Taylor, A.J., and Scott, D.J. (2010). Rapid Odorant Release in Mammalian Odour Binding Proteins Facilitates Their Temporal Coupling to Odorant Signals. *J. Mol. Biol.* *404*, 372–380.
- Bouchilloux, P., Darriet, P., Henry, R., Lavigne-Cruège, V., and Dubourdieu, D. (1998). Identification of Volatile and Powerful Odorous Thiols in Bordeaux Red Wine Varieties. *J. Agric. Food Chem.* *46*, 3095–3099.

- Boyle, J.A., Djordjevic, J., Olsson, M.J., Lundström, J.N., and Jones-Gotman, M. (2008). The human brain distinguishes between single odorants and binary mixtures. *Cereb. Cortex* *19*, 66–71.
- Brand, G. (1999). La latéralisation olfactive chez l'homme—Revue de la littérature—. *Neurophysiol. Clin. Neurophysiol.* *29*, 495–506.
- Briand, L., Nespoulous, C., Perez, V., Rémy, J.-J., Huet, J.-C., and Pernollet, J.-C. (2000). Ligand-binding properties and structural characterization of a novel rat odorant-binding protein variant. *FEBS J.* *267*, 3079–3089.
- Brillat-Savarin, J.A. (1755-1826) *A. du texte* (1838). *Physiologie du goût* (Paris: G. de Gonet).
- Brossard, C., Rousseau, F., and Dumont, J.-P. (2007). Perceptual Interactions between Characteristic Notes Smelled above Aqueous Solutions of Odorant Mixtures. *Chem. Senses* *32*, 319–327.
- Brown, R.C., Sefton, M.A., Taylor, D.K., and Elsey, G.M. (2006). An odour detection threshold determination of all four possible stereoisomers of oak lactone in a white and a red wine. *Aust. J. Grape Wine Res.* *12*, 115–118.
- Buck, L., and Axel, R. (1991). A novel multigene family may encode odorant receptors: A molecular basis for odor recognition. *Cell* *65*, 175–187.
- Buck, K.K., Gerhardt, N.I., Dungan, S.R., and Phillips, R.J. (2001). The effect of solute concentration on equilibrium partitioning in polymeric gels. *J. Colloid Interface Sci.* *234*, 400–409.
- Bücking, M., and Steinhart, H. (2002). Headspace GC and sensory analysis characterization of the influence of different milk additives on the flavor release of coffee beverages. *J. Agric. Food Chem.* *50*, 1529–1534.
- Burseg, K., Linforth, R.S.T., Hort, J., and Taylor, A.J. (2009). Flavor Perception in Biscuits; Correlating Sensory Properties with Composition, Aroma Release, and Texture. *Chemosens. Percept.* *2*, 70–78.
- Buttery, R.G., Ling, L., and Guadagni, D.G. (1969). Food volatiles. Volatilities of aldehydes, ketones, and esters in dilute water solution. *J. Agric. Food Chem.* *17*, 385–389.
- Buttery, R.G., Teranishi, R., and Ling, L.C. (1987). Fresh tomato aroma volatiles: a quantitative study. *J. Agric. Food Chem.* *35*, 540–544.
- Cain, W.S. (1974). Contribution of the trigeminal nerve to perceived odor magnitude. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* *237*, 28–34.
- Cain, W.S. (1975). Odor Intensity: Mixtures and Masking. *Chem. Senses* *1*, 339–352.
- Cain, W.S., and Drexler, M. (1974a). Scope and evaluation of odor counteraction and masking. *Ann. N. Y. Acad. Sci. Vol.* *237*, 427–439.
- Cain, W.S., and Drexler, M. (1974b). Scope and evaluation of odor counteraction and masking. *Ann. N. Y. Acad. Sci. Vol.* *237*, 427–439.
- Calkin, R.R., and Jellinek, J.S. (1994). *Perfumery: practice and principles* (John Wiley & Sons).
- Câmara, J.S., Alves, M.A., and Marques, J.C. (2006). Changes in volatile composition of Madeira wines during their oxidative ageing. *Anal. Chim. Acta* *563*, 188–197.

- Cameleyre, M., Lytra, G., Tempere, S., and Barbe, J.-C. (2017). 2-Methylbutyl acetate in wines: Enantiomeric distribution and sensory impact on red wine fruity aroma. *Food Chem.* *237*, 364–371.
- Campo, E., Ferreira, V., Escudero, A., and Cacho, J. (2005). Prediction of the wine sensory properties related to grape variety from dynamic-headspace gas chromatography-olfactometry data. *J. Agric. Food Chem.* *53*, 5682–5690.
- Candelon, M., Ballester, J., Uscida, N., Blanquet, J., and Le Fur, Y. (2004). Sensory methodology developed for the investigation of Sciaccarello wine concept. *J. Int. Sci. Vigne Vin* *38*, 147–157.
- Canuti, V., Conversano, M., Calzi, M.L., Heymann, H., Matthews, M.A., and Ebeler, S.E. (2009). Headspace solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry for profiling free volatile compounds in Cabernet Sauvignon grapes and wines. *J. Chromatogr. A* *1216*, 3012–3022.
- Capone, D.L., Ristic, R., Pardon, K.H., and Jeffery, D.W. (2015). Simple Quantitative Determination of Potent Thiols at Ultratrace Levels in Wine by Derivatization and High-Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry (HPLC-MS/MS) Analysis. *Anal. Chem.* *87*, 1226–1231.
- Carelli, A.A., Crapiste, G.H., and Lozano, J.E. (1991). Activity coefficients of aroma compounds in model solutions simulating apple juice. *J. Agric. Food Chem.* *39*, 1636–1640.
- Carr, W.E.S., Gleeson, R.A., and Trapido-Rosenthal, H.G. (1990). The role of perireceptor events in chemosensory processes. *Trends Neurosci.* *13*, 212–215.
- Casabianca, F., Sylvander, B., Noël, Y., Béranger, C., Coulon, J.-B., and Roncin, F. (2005). Terroir et Typicité: deux concepts-clés des Appellations d'Origine Contrôlée. Essai de définitions scientifiques et opérationnelles. In *Symposium International Sur Les Territoires et Enjeux Du Développement Régional*, p.
- Cerdán, T.G., and Ancín-Azpilicueta, C. (2006). Effect of oak barrel type on the volatile composition of wine: Storage time optimization. *LWT-Food Sci. Technol.* *39*, 199–205.
- Cerdán, T.G., Rodríguez Mozaz, S., and Ancín Azpilicueta, C. (2002). Volatile composition of aged wine in used barrels of French oak and of American oak. *Food Res. Int.* *35*, 603–610.
- Cerdán, T.G., Goñi, D.T., and Azpilicueta, C.A. (2004). Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition. *J. Food Eng.* *65*, 349–356.
- Cerf-Ducastel, B., Van de Moortele, P.-F., MacLeod, P., Le Bihan, D., and Faurion, A. (2001). Interaction of Gustatory and Lingual Somatosensory Perceptions at the Cortical Level in the Human: a Functional Magnetic Resonance Imaging Study. *Chem. Senses* *26*, 371–383.
- Chaintreau, A., Grade, A., and Munoz-Box, R. (1995). Determination of Partition Coefficients and Quantitation of Headspace Volatile Compounds. *Anal. Chem.* *67*, 3300–3304.
- Chalier, P., Angot, B., Delteil, D., Doco, T., and Gunata, Z. (2007). Interactions between aroma compounds and whole mannoprotein isolated from *Saccharomyces cerevisiae* strains. *Food Chem.* *100*, 22–30.
- Chaput, M.A., El Mountassir, F., Atanasova, B., Thomas-Danguin, T., Le Bon, A.M., Perrut, A., Ferry, B., and Duchamp-Viret, P. (2012). Interactions of odorants with olfactory receptors and receptor

- neurons match the perceptual dynamics observed for woody and fruity odorant mixtures. *Eur. J. Neurosci.* *35*, 584–597.
- Chastrette, M. (1995). *L'art des parfums* (Hachette).
- Chatonnet, P. (1991). Incidences du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins: Applications technologiques.
- Chatonnet, P., Dubourdie, D., Boidron, J., and Pons, M. (1992). The origin of ethylphenols in wines. *J. Sci. Food Agric.* *60*, 165–178.
- Chess, A., Simon, I., Cedar, H., and Axel, R. (1994). Allelic inactivation regulates olfactory receptor gene expression. *Cell* *78*, 823–834.
- Chrea, C. (2005). *Odeurs et catégorisation: à la recherche d'universaux olfactifs*. Dijon.
- Chrea, C., Valentin, D., Sulmont-Rossé, C., Hoang Nguyen, D., and Abdi, H. (2005). Odeurs et catégorisation: notre représentation mentale des odeurs est-elle universelle ou dépendante de notre culture? Actes 3ème Journ. Sensolier Paris Fr.
- Cometto-Muñiz, J.E., and Abraham, M.H. (2008). Human olfactory detection of homologous n-alcohols measured via concentration-response functions. *Pharmacol. Biochem. Behav.* *89*, 279–291.
- Cometto-Muniz, J.E., and Cain, W.S. (1995). Olfactory adaptation.
- Conner, J.M., Birkmyre, L., Paterson, A., and Piggott, J.R. (1998). Headspace concentrations of ethyl esters at different alcoholic strengths. *J. Sci. Food Agric.* *77*, 121–126.
- Costell, E., Pastor, M.V., Izquierdo, L., and Duran, L. (1994). Comparison of simplified methods for evaluation of sensory thresholds of added substances. *J. Sens. Stud.* *9*, 365–382.
- Cramers, C.A., Rijks, J.A., and Schutjes, C.P.M. (1981a). Factors determining flow rate in chromatographic columns. *Chromatographia* *14*, 439–444.
- Cramers, C.A., Scherpenzeel, G.J., and Leclerq, P.A. (1981b). Increased speed of analysis in directly coupled gas chromatography-mass spectrometry systems: capillary columns at sub-atmospheric outlet pressures. *J. Chromatogr. A* *203*, 207–216.
- Curtis, K.S., Stratford, J.M., and Contreras, R.J. (2005). Estrogen increases the taste threshold for sucrose in rats. *Physiol. Behav.* *86*, 281–286.
- Dalton, P., and Wysocki, C.J. (1996). The nature and duration of adaptation following long-term odor exposure. *Atten. Percept. Psychophys.* *58*, 781–792.
- Darriet, P., Tominaga, T., Lavigne, V., Boidron, J.-N., and Dubourdieu, D. (1995). Identification of a powerful aromatic component of *Vitis vinifera* L. var. sauvignon wines: 4-mercapto-4-methylpentan-2-one. *Flavour Fragr. J.* *10*, 385–392.
- Davis, C.R., Wibowo, D., Eschenbruch, R., Lee, T.H., and Fleet, G.H. (1985). Practical Implications of Malolactic Fermentation: A Review. *Am. J. Enol. Vitic.* *36*, 290–301.
- Déléris, I., Saint-Eve, A., Dakowski, F., Sémon, E., Le Quéré, J.-L., Guillemin, H., and Souchon, I. (2011). The dynamics of aroma release during consumption of candies of different structures, and relationship with temporal perception. *Food Chem.* *127*, 1615–1624.

- Díaz-Maroto, M.C., Schneider, R., and Baumes, R. (2005). Formation Pathways of Ethyl Esters of Branched Short-Chain Fatty Acids during Wine Aging. *J. Agric. Food Chem.* *53*, 3503–3509.
- Distel, H., Ayabe-Kanamura, S., Martínez-Gómez, M., Schicker, I., Kobayakawa, T., Saito, S., and Hudson, R. (1999). Perception of everyday odors—correlation between intensity, familiarity and strength of hedonic judgement. *Chem. Senses* *24*, 191–199.
- Dittrich, H.H., and Großmann, M. (2005). *Mikrobiologie des Weines. Handbuch der Lebensmitteltechnologie* (Ulmer Verlag).
- Dolan, R.J. (2002). Emotion, cognition, and behavior. *Science* *298*, 1191–1194.
- Doty, R.L. (1975). An examination of relationships between the pleasantness, intensity, and concentration of 10 odorous stimuli. *Atten. Percept. Psychophys.* *17*, 492–496.
- Doty, R.L., Snyder, P.J., Huggins, G.R., and Lowry, L.D. (1981). Endocrine, cardiovascular, and psychological correlates of olfactory sensitivity changes during the human menstrual cycle. *J. Comp. Physiol. Psychol.* *95*, 45.
- Doty, R.L., Shaman, P., Applebaum, S.L., Giberson, R., Siksorski, L., and Rosenberg, L. (1984). Smell identification ability: changes with age. *Science* *226*, 1441–1443.
- Dubois, D., and Rouby, C. (2002). Names and categories for odors: The veridical label. *Olfaction Taste Cogn.* 47–66.
- Dufour, C., and Bayonove, C.L. (1999a). Interactions between Wine Polyphenols and Aroma Substances. An Insight at the Molecular Level. *J. Agric. Food Chem.* *47*, 678–684.
- Dufour, C., and Bayonove, C.L. (1999b). Influence of wine structurally different polysaccharides on the volatility of aroma substances in a model system. *J. Agric. Food Chem.* *47*, 671–677.
- Ekman, G., Berglund, B., Berglund, U., and Lindvall, T. (1967). Perceived intensity of odor as a function of time of adaptation. *Scand. J. Psychol.* *8*, 177–186.
- Escalona, H., Piggott, J.R., Conner, J.M., and Paterson, A. (1999). Effect of ethanol strength on the volatility of higher alcohols and aldehydes. *Ital. J. Food Sci.* *11*, 241–248.
- Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., and Ferreira, V. (2007). Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *J. Agric. Food Chem.* *55*, 4501–4510.
- Ettre, L.S., and Kolb, B. (1991). Headspace-gas chromatography: The influence of sample volume on analytical results. *Chromatographia* *32*, 5–12.
- Ettre, L.S., Welter, C., and Kolb, B. (1993). Determination of Gas-Liquid Partition Coefficients by Automatic Equilibrium Headspace - Gas Chromatography Utilizing the Phase Ratio Variation Method. *Chromatographia* *35*, 73–84.
- Fabre, M., Aubry, V., and Guichard, E. (2002). Comparison of Different Methods: Static and Dynamic Headspace and Solid-Phase Microextraction for the Measurement of Interactions between Milk Proteins and Flavor Compounds with an Application to Emulsions. *J. Agric. Food Chem.* *50*, 1497–1501.

- Falcao, L.D., Lytra, G., Darriet, P., and Barbe, J.-C. (2012). Identification of ethyl 2-hydroxy-4-methylpentanoate in red wines, a compound involved in blackberry aroma. *Food Chem.* *132*, 230–236.
- Feller, W. (1968). *An introduction to probability theory and its applications* (New-York: Wiley Series in probability theory and mathematical statistics).
- Ferreira, V. (2012a). Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 1: intensity and detectability. A review. *Flavour Fragr. J.* *27*, 124–140.
- Ferreira, V. (2012b). Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 2: qualitative aspects. A review. *Flavour Fragr. J.* *27*, 201–215.
- Ferreira, R.B., Piçarra-Pereira, M.A., Monteiro, S., Loureiro, V.B., and Teixeira, A.R. (2001). The wine proteins. *Trends Food Sci. Technol.* *12*, 230–239.
- Ferreira, V., López, R., and Cacho, J.F. (2000). Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *J. Sci. Food Agric.* *80*, 1659–1667.
- Ferreira, V., Ortín, N., Escudero, A., López, R., and Cacho, J. (2002). Chemical characterization of the aroma of Grenache rose wines: Aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies. *J. Agric. Food Chem.* *50*, 4048–4054.
- Ferreira, V., Sáenz-Navajas, M.-P., Campo, E., Herrero, P., de la Fuente, A., and Fernández-Zurbano, P. (2016). Sensory interactions between six common aroma vectors explain four main red wine aroma nuances. *Food Chem.* *199*, 447–456.
- Fischer, E., and Speier, A. (1895). Darstellung der ester. *Eur. J. Inorg. Chem.* *28*, 3252–3258.
- Fletcher, M.L. (2011). Analytical processing of binary mixture information by olfactory bulb glomeruli. *PLoS One* *6*, e29360.
- Franco-Luesma, E., Sáenz-Navajas, M.-P., Valentin, D., Ballester, J., Rodrigues, H., and Ferreira, V. (2016). Study of the effect of H₂S, MeSH and DMS on the sensory profile of wine model solutions by Rate-All-That-Apply (RATA). *Food Res. Int.* *87*, 152–160.
- Frank, S., Wollmann, N., Schieberle, P., and Hofmann, T. (2011). Reconstitution of the flavor signature of Dornfelder red wine on the basis of the natural concentrations of its key aroma and taste compounds. *J. Agric. Food Chem.* *59*, 8866–8874.
- Frijters, J.E.R. (1987). Psychophysical models for mixtures of tastants and mixtures of odorants. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* *510*, 67–78.
- Gammacurta, M. (2014). *Approches sensorielle et analytique de l'arôme fruité des vins rouges : influence relative des levures et des bactéries lactiques.* phdthesis. Université de Bordeaux.
- Garde-Cerdán, T., and Ancín-Azpilicueta, C. (2006). Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. *Trends Food Sci. Technol.* *17*, 438–447.
- Getchell, T.V., and Carr, W.E.S. (1990). Perireceptor events: chemical reception involves more than just receptors, G-proteins and second messengers. *Chem. Senses* *15*, 179–179.

- Giddings, J.C. (1962). Theory of Minimum Time Operation in Gas Chromatography. *Anal. Chem.* *34*, 314–319.
- Gil, M., Quirós, M., Fort, F., Morales, P., Gonzalez, R., Canals, J.-M., and Zamora, F. (2015). Influence of grape maturity and maceration length on polysaccharide composition of cabernet sauvignon red wines. *Am. J. Enol. Vitic.* *66*, 393–397.
- Gilbert, A.N., and Wysocki, C.J. (1987). The smell results: survey. *Natl. Geogr. Oct.* 514–525.
- Goldner, M.C., Zamora, M.C., Di Leo Lira, P., Gianninoto, H., and Bandoni, A. (2009). Effect of Ethanol Level in the Perception of Aroma Attributes and the Detection of Volatile Compounds in Red Wine. *J. Sens. Stud.* *24*, 243–257.
- González-Centeno, M.R., Chira, K., and Teissedre, P.-L. (2016). Ellagitannin content, volatile composition and sensory profile of wines from different countries matured in oak barrels subjected to different toasting methods. *Food Chem.* *210*, 500–511.
- Gossett, J.M. (1987). Measurement of Henry's Law Constants for C/Sub 1/ and C/Sub 2/ Chlorinated Hydrocarbons. *Env. Sci Technol U. S.* *21:2*.
- Gottfried, J.A. (2006). Smell: central nervous processing. In *Taste and Smell*, (Karger Publishers), pp. 44–69.
- Grabenhorst, F., Rolls, E.T., Margot, C., da Silva, M.A., and Velazco, M.I. (2007). How pleasant and unpleasant stimuli combine in different brain regions: odor mixtures. *J. Neurosci.* *27*, 13532–13540.
- Gracia-Moreno, E., Lopez, R., and Ferreira, V. (2015). Determination of 2-, 3-, 4-methylpentanoic and cyclohexanecarboxylic acids in wine: Development of a selective method based on solid phase extraction and gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry and its application to different wines and alcoholic beverages. *J. Chromatogr. A* *1381*, 210–218.
- Grisel, M., Aguni, Y., Renou, F., and Malhiac, C. (2015). Impact of fine structure of galactomannans on their interactions with xanthan: Two co-existing mechanisms to explain the synergy. *Food Hydrocoll.* *51*, 449–458.
- Grosch, W. (2001). Evaluation of the Key Odorants of Foods by Dilution Experiments, Aroma Models and Omission. *Chem. Senses* *26*, 533–545.
- Gruber, D., Krummen, M., and Gmehling, J. (1999). The Determination of Activity Coefficients at Infinite Dilution with the Help of the Dilutor Technique (Inert Gas Stripping). *Chem. Eng. Technol.* *22*, 827–831.
- Guichard, E. (2002). Interactions between flavor compounds and food ingredients and their influence on flavor perception. *Food Rev. Int.* *18*, 49–70.
- Guth, H. (1997). Quantitation and Sensory Studies of Character Impact Odorants of Different White Wine Varieties. *J. Agric. Food Chem.* *45*, 3027–3032.
- Hartmann, P.J., McNair, H.M., and Zoecklein, B.W. (2002). Measurement of 3-alkyl-2-methoxypyrazine by headspace solid-phase microextraction in spiked model wines. *Am. J. Enol. Vitic.* *53*, 285–288.
- Hasin-Brumshtein, Y., Lancet, D., and Olender, T. (2009). Human olfaction: from genomic variation to phenotypic diversity. *Trends Genet.* *25*, 178–184.

- Heilig, A., Heimpel, K., Sonne, A., Schieberle, P., and Hinrichs, J. (2016). An approach to adapt aroma in fat-free yoghurt systems: Modelling and transfer to pilot scale. *Int. Dairy J.* *56*, 101–107.
- Hirson, G.D., Heymann, H., and Ebeler, S.E. (2012). Equilibration Time and Glass Shape Effects on Chemical and Sensory Properties of Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* *63*, 515–521.
- Holley, A. (2002). Cognitive aspects of olfaction in perfumer practice. *Olfaction Taste Cogn.* 16–26.
- Hummel, T., Delwiche, J.F., Schmidt, C., and Hüttenbrink, K.-B. (2003). Effects of the form of glasses on the perception of wine flavors: a study in untrained subjects. *Appetite* *41*, 197–202.
- Ibern-Gómez, M., Andrés-Lacueva, C., Lamuela-Raventós, R.M., Lao-Luque, C., Buxaderas, S., and Torre-Boronat, M.C.D. la (2001). Differences in Phenolic Profile between Oak Wood and Stainless Steel Fermentation in White Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* *52*, 159–164.
- ISO 13301:2002 (1977). Sensory analysis -- Methodology -- General guidance for measuring odour, flavour and taste detection thresholds by a three-alternative forced-choice (3-AFC) procedure (International Organization for Standardization Genève).
- Jacquier, V., Pick, H., and Vogel, H. (2006). Characterization of an extended receptive ligand repertoire of the human olfactory receptor OR17-40 comprising structurally related compounds. *J. Neurochem.* *97*, 537–544.
- Jarauta, I., Ferreira, V., and Cacho, J.F. (2006). Synergic, additive and antagonistic effects between odorants with similar odour properties. In *Developments in Food Science*, W.L.P.B. and M.A. Petersen, ed. (Elsevier), pp. 205–208.
- Jouenne, E., and Cruzet, J. (2000). Effect of pH on Retention of Aroma Compounds by β -Lactoglobulin. *J. Agric. Food Chem.* *48*, 1273–1277.
- Jouquand, C., Ducruet, V., and Giampaoli, P. (2004). Partition coefficients of aroma compounds in polysaccharide solutions by the phase ratio variation method. *Food Chem.* *85*, 467–474.
- Jung, D.-M., and Ebeler, S.E. (2003). Investigation of binding behavior of α - and β -ionones to β -lactoglobulin at different pH values using a diffusion-based NOE pumping technique. *J. Agric. Food Chem.* *51*, 1988–1993.
- Jung, D.-M., de Ropp, J.S., and Ebeler, S.E. (2000). Study of Interactions between Food Phenolics and Aromatic Flavors Using One- and Two-Dimensional ^1H NMR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* *48*, 407–412.
- Keast, R.S.J., Dalton, P.H., and Breslin, P.A.S. (2004). Flavor Interactions at the Sensory Level. In *Flavor Perception*, A.J. Taylor, and D.D. Roberts, eds. (Blackwell Publishing Ltd), pp. 228–255.
- Keller, A., and Vosshall, L.B. (2004). Human olfactory psychophysics. *Curr. Biol.* *14*, R875–R878.
- Keller, A., and Vosshall, L.B. (2016). Olfactory perception of chemically diverse molecules. *BMC Neurosci.* *17*, 55.
- Keller, A., Zhuang, H., Chi, Q., Vosshall, L.B., and Matsunami, H. (2007). Genetic variation in a human odorant receptor alters odour perception. *Nature* *449*, 468–472.

- Khan, R.M., Luk, C.-H., Flinker, A., Aggarwal, A., Lapid, H., Haddad, R., and Sobel, N. (2007). Predicting odor pleasantness from odorant structure: pleasantness as a reflection of the physical world. *J. Neurosci.* *27*, 10015–10023.
- Knaapila, A., Tuorila, H., Silventoinen, K., Wright, M.J., Kyvik, K.O., Keskitalo, K., Hansen, J., Kaprio, J., and Perola, M. (2008). Environmental effects exceed genetic effects on perceived intensity and pleasantness of several odors: a three-population twin study. *Behav. Genet.* *38*, 484.
- Knaapila, A., Tuorila, H., Vuoksima, E., Keskitalo-Vuokko, K., Rose, R.J., Kaprio, J., and Silventoinen, K. (2012). Pleasantness of the odor of androstenone as a function of sexual intercourse experience in women and men. *Arch. Sex. Behav.* *41*, 1403–1408.
- Koesukwiwat, U., Lehotay, S.J., and Leepipatpiboon, N. (2011). Fast, low-pressure gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry for analysis of 150 pesticide residues in fruits and vegetables. *J. Chromatogr. A* *1218*, 7039–7050.
- Kolb, B. (1999). Headspace sampling with capillary columns. *J. Chromatogr. A* *842*, 163–205.
- Kolb, B., Welter, C., and Bichler, C. (1992). Determination of partition coefficients by automatic equilibrium headspace gas chromatography by vapor phase calibration. *Chromatographia* *34*, 235–240.
- Kotseridis, Y. (1999). Etude de l'arôme des vins de merlot et de cabernet sauvignon de la région bordelaise. Bordeaux 2.
- Kotseridis, Y., and 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. *J. Agric. Food Chem.* *48*, 400–406.
- Kotseridis, Y., Beloqui, A.A., Bertrand, A., and Doazan, J.P. (1998). An Analytical Method for Studying the Volatile Compounds of Merlot noir Clone Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* *49*, 44–48.
- Kotseridis, Y., Baumes, R.L., Bertrand, A., and Skouroumounis, G.K. (1999). Quantitative determination of β -ionone in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *J. Chromatogr. A* *848*, 317–325.
- Laing, D.G., and Francis, G.W. (1989). The capacity of humans to identify odors in mixtures. *Physiol. Behav.* *46*, 809–814.
- Laing, D.G., and Livermore, B.A. (1992). Perceptual analysis of complex chemical signals by humans. In *Chemical Signals in Vertebrates 6*, (Springer), pp. 587–593.
- Laing, D.G., and Willcox, M.E. (1983). Perception of components in binary odour mixtures. *Chem. Senses* *7*, 249–264.
- Laing, D.G., and Willcox, M.E. (1987). An investigation of the mechanisms of odor suppression using physical and dichorhnic mixtures. *Behav. Brain Res.* *26*, 79–87.
- Laing, D.G., Eddy, A., and John Best, D. (1994). Perceptual characteristics of binary, trinary, and quaternary odor mixtures consisting of unpleasant constituents. *Physiol. Behav.* *56*, 81–93.
- Laing, D.G., Legha, P.K., Jinks, A.L., and Hutchinson, I. (2003). Relationship between molecular structure, concentration and odor qualities of oxygenated aliphatic molecules. *Chem. Senses* *28*, 57–69.

- Lancet, D. (1986). Vertebrate olfactory reception. *Annu. Rev. Neurosci.* *9*, 329–355.
- Lawless, H., and Engen, T. (1977). Associations to odors: interference, mnemonics, and verbal labeling. *J. Exp. Psychol. [Hum. Learn.]* *3*, 52.
- Le Berre, E. (2007). La perception des accords aromatiques : un exemple d'interactions perceptives dans les mélanges odorants. Dijon.
- Le Berre, E., Thomas-Danguin, T., Béno, N., Coureaud, G., Etiévant, P., and Prescott, J. (2008). Perceptual Processing Strategy and Exposure Influence the Perception of Odor Mixtures. *Chem. Senses* *33*, 193–199.
- LeDoux, J.E. (2000). Emotion circuits in the brain. *Annu. Rev. Neurosci.* *23*, 155–184.
- Le Fur, Y., Candelon, M., Uscidda, N., and Bourde, L. (2005). Étude de l'espace sensoriel propre aux vins corses issus du cépage sciaccarello. *Rev. Fr. Oenologie* 32–37.
- Léger, S. (2013). L'odeur et l'arôme. In *Apprécier Les Qualités Organoleptiques Des Aliments*, (Chenelière éduc.), p. 520.
- Livermore, A., and Laing, D.G. (1996). Influence of training and experience on the perception of multicomponent odor mixtures. *J. Exp. Psychol. Hum. Percept. Perform.* *22*, 267.
- Livermore, A., and Laing, D.G. (1998a). The influence of chemical complexity on the perception of multicomponent odor mixtures. *Atten. Percept. Psychophys.* *60*, 650–661.
- Livermore, A., and Laing, D.G. (1998b). The influence of odor type on the discrimination and identification of odorants in multicomponent odor mixtures. *Physiol. Behav.* *65*, 311–320.
- Lopez, R., Aznar, M., Cacho, J., and Ferreira, V. (2002). Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* *966*, 167–177.
- López, R., Ortín, N., Pérez-Trujillo, J.P., Cacho, J., and Ferreira, V. (2003). Impact odorants of different young white wines from the Canary Islands. *J. Agric. Food Chem.* *51*, 3419–3425.
- Lorrain, B., Tempere, S., Iturmendi, N., Moine, V., De Revel, G., and Teissedre, P.-L. (2013). Influence of phenolic compounds on the sensorial perception and volatility of red wine esters in model solution: An insight at the molecular level. *Food Chem.* *140*, 76–82.
- Lubbers, S., Charpentier, C., Feuillat, M., and Voilley, A. (1994). Influence of Yeast Walls on the Behavior of Aroma Compounds in a Model Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* *45*, 29–33.
- Lytra, G. (2012). Importance des interactions perceptives dans l'expression de l'arôme fruité typique des vins rouges (Bordeaux 2).
- Lytra, G., Tempere, S., de Revel, G., and Barbe, J.-C. (2012a). Distribution and Organoleptic Impact of Ethyl 2-Hydroxy-4-methylpentanoate Enantiomers in Wine. *J. Agric. Food Chem.* *60*, 1503–1509.
- Lytra, G., Tempere, S., Revel, G. de, and Barbe, J.-C. (2012b). Impact of Perceptive Interactions on Red Wine Fruity Aroma. *J. Agric. Food Chem.* *60*, 12260–12269.

- Lytra, G., Tempere, S., Le Floch, A., de Revel, G., and Barbe, J.-C. (2013). Study of Sensory Interactions among Red Wine Fruity Esters in a Model Solution. *J. Agric. Food Chem.* *61*, 8504–8513.
- Lytra, G., Tempere, S., de Revel, G., and Barbe, J.-C. (2014a). Distribution and Organoleptic Impact of Ethyl 2-Methylbutanoate Enantiomers in Wine. *J. Agric. Food Chem.* *62*, 5005–5010.
- Lytra, G., Tempere, S., Zhang, S., Marchand, S., De Revel, G., and Barbe, J.-C. (2014b). Olfactory impact of dimethyl sulfide on red wine fruity esters aroma expression in model solution. *J. Int. Sci. Vigne Vin* *48*, 75–85.
- Lytra, G., Cameleyre, M., Tempere, S., and Barbe, J.-C. (2015). Distribution and Organoleptic Impact of Ethyl 3-Hydroxybutanoate Enantiomers in Wine. *J. Agric. Food Chem.*
- Lytra, G., Tempere, S., Marchand, S., de Revel, G., and Barbe, J.-C. (2016). How do esters and dimethyl sulphide concentrations affect fruity aroma perception of red wine? Demonstration by dynamic sensory profile evaluation. *Food Chem.* *194*, 196–200.
- Lytra, G., Franc, C., Cameleyre, M., and Barbe, J.-C. (2017). Study of Substituted Ester Formation in Red Wine by the Development of a New Method for Quantitative Determination and Enantiomeric Separation of Their Corresponding Acids. *J. Agric. Food Chem.* *65*, 5018–5025.
- MacLeod, P. (1998). In *Évaluation Sensorielle: Manuel Méthodologique*, (Lavoisier Tec & Doc), p.
- Malnic, B., Hirono, J., Sato, T., and Buck, L.B. (1999). Combinatorial receptor codes for odors. *Cell* *96*, 713–723.
- Manetta, C., Santarpia, A., Sander, E., Montet, A., and Urdapilleta, I. (2007). Catégorisation du langage descriptif et du langage figuré dans l'expérience des parfums complexes. *Psychol. Fr.* *52*, 479–497.
- Mao, L., Roos, Y.H., O'Callaghan, D.J., and Miao, S. (2013). Volatile Release from Whey Protein Isolate–Pectin Multilayer Stabilized Emulsions: Effect of pH, Salt, and Artificial Salivas. *J. Agric. Food Chem.* *61*, 6231–6239.
- Marais, J. (2017). Terpenes in the aroma of grapes and wines: a review. *South Afr. J. Enol. Vitic.* *4*, 49–58.
- Masson, G., and Schneider, R. (2009). Key Compounds of Provence Rosé Wine Flavor. *Am. J. Enol. Vitic.* *60*, 116–122.
- Maštovská, K., and Lehotay, S.J. (2003). Practical approaches to fast gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* *1000*, 153–180.
- Maštovská, K., Lehotay, S.J., and Hajšlová, J. (2001). Optimization and evaluation of low-pressure gas chromatography–mass spectrometry for the fast analysis of multiple pesticide residues in a food commodity. *J. Chromatogr. A* *926*, 291–308.
- Matarazzo, V., Zsürger, N., Guillemot, J.-C., Clot-Faybesse, O., Botto, J.-M., Farra, C.D., Crowe, M., Demaille, J., Vincent, J.-P., and Mazella, J. (2002). Porcine odorant-binding protein selectively binds to a human olfactory receptor. *Chem. Senses* *27*, 691–701.
- McBurney, D.H. (1986). Taste, smell, and flavor terminology: taking the confusion out of fusion. *Clin. Meas. Taste Smell* *117–125*.

- Meierhenrich, U.J., Golebiowski, J., Fernandez, X., and Cabrol-Bass, D. (2005). De la molécule à l'odeur : les bases moléculaires des premières étapes de l'olfaction. *Actual. Chim.* 29–40.
- Menashe, I., Abaffy, T., Hasin, Y., Goshen, S., Yahalom, V., Luetje, C.W., and Lancet, D. (2007). Genetic elucidation of human hyperosmia to isovaleric acid. *PLoS Biol.* 5, e284.
- Menco, B.P.M., Cunningham, A.M., Qasba, P., Levy, N., and Reed, R.R. (1997). Putative odour receptors localize in cilia of olfactory receptor cells in rat and mouse: a freeze-substitution ultrastructural study. *J. Neurocytol.* 26, 691–706.
- Merabtine, Y. (2010). Etude des relations entre la structure des molécules odorantes et leurs équilibres rétention-libération entre phase vapeur et gels laitiers (Dijon).
- Merabtine, Y., Lubbers, S., Andriot, I., Tromelin, A., and Guichard, E. (2010). Retention/release equilibrium of aroma compounds in fat-free dairy gels. *J. Sci. Food Agric.* 90, 1403–1409.
- Mestres, M., Busto, O., and Guasch, J. (2000). Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. *J. Chromatogr. A* 881, 569–581.
- Mitropoulou, A., Hatzidimitriou, E., and Paraskevopoulou, A. (2011). Aroma release of a model wine solution as influenced by the presence of non-volatile components. Effect of commercial tannin extracts, polysaccharides and artificial saliva. *Food Res. Int.* 44, 1561–1570.
- Mombaerts, P., Wang, F., Dulac, C., Chao, S.K., Nemes, A., Mendelsohn, M., Edmondson, J., and Axel, R. (1996). Visualizing an olfactory sensory map. *Cell* 87, 675–686.
- Morakul, S. (2011). Etude et modélisation de la composition du gaz fermentaire en conditions œnologiques : intérêt pour le contrôle de la fermentation (Montpellier, SupAgro).
- Morakul, S., Athes, V., Mouret, J.-R., and Sablayrolles, J.-M. (2010). Comprehensive Study of the Evolution of Gas–Liquid Partitioning of Aroma Compounds during Wine Alcoholic Fermentation. *J. Agric. Food Chem.* 58, 10219–10225.
- Moskowitz, H.R., and Barbe, C.D. (1977). Profiling of odor components and their mixtures. *Sens. Processes.*
- Murphy, C., and Cain, W.S. (1980). Taste and olfaction: independence vs interaction. *Physiol. Behav.* 24, 601–605.
- Murphy, C., Cain, W.S., and Bartoshuk, L.M. (1977). Mutual action of taste and olfaction. *Sens. Processes.*
- Nahon, D.F., Harrison, M., and Roozen, J.P. (2000). Modeling Flavor Release from Aqueous Sucrose Solutions, Using Mass Transfer and Partition Coefficients. *J. Agric. Food Chem.* 48, 1278–1284.
- Neubig, R.R., Spedding, M., Kenakin, T., and Christopoulos, A. (2003). International Union of Pharmacology Committee on Receptor Nomenclature and Drug Classification. XXXVIII. Update on terms and symbols in quantitative pharmacology. *Pharmacol. Rev.* 55, 597–606.
- Oka, Y., Omura, M., Kataoka, H., and Touhara, K. (2004). Olfactory receptor antagonism between odorants. *EMBO J.* 23, 120–126.
- Olsson, M.J. (1994). An interaction model for odor quality and intensity. *Percept. Psychophys.* 55, 363–372.

- Olsson, M.J. (1998). An Integrated Model of Intensity and Quality of Odor Mixtures. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* *855*, 837–840.
- Pagès-Hélary, S. (2014). Libération en bouche des molécules de la flaveur : influence des composés salivaires au niveau macroscopique et moléculaire (Dijon).
- Palamand, S.R., and Thurow, D.O. (1969). Low pressure gas chromatography. *J. Chromatogr. A* *40*, 152–155.
- Paravisini, L., Moretton, C., Gouttefangeas, C., Nigay, H., Dacremont, C., and Guichard, E. (2017). Caramel flavour perception: Impact of the non-volatile compounds on sensory properties and in-vitro aroma release. *Food Res. Int. Ott. Ont* *100*, 209.
- Patel, M.J., Papat, S.C., and Deshusses, M.A. (2017). Determination and correlation of the partition coefficients of 48 volatile organic and environmentally relevant compounds between air and silicone oil. *Chem. Eng. J.* *310*, 72–78.
- Patte, F., and Laffort, P. (1979). An alternative model of olfactory quantitative interaction in binary mixtures. *Chem. Senses Flavor* *4*, 267–274.
- Peinado, R.A., Moreno, J., Bueno, J.E., Moreno, J.A., and Mauricio, J.C. (2004). Comparative study of aromatic compounds in two young white wines subjected to pre-fermentative cryomaceration. *Food Chem.* *84*, 585–590.
- Pellegrino, R., Sinding, C., de Wijk, R.A., and Hummel, T. (2017). Habituation and adaptation to odors in humans. *Physiol. Behav.* *177*, 13–19.
- Pérez-Coello, M.S., and Díaz-Maroto, M.C. (2009). Volatile compounds and wine aging. *Wine Chem. Biochem.* 295–311.
- Petrulis, A., Alvarez, P., and Eichenbaum, H. (2005). Neural correlates of social odor recognition and the representation of individual distinctive social odors within entorhinal cortex and ventral subiculum. *Neuroscience* *130*, 259–274.
- Peyches-Bach, A., Dombre, C., Moutounet, M., Peyron, S., and Chalier, P. (2012). Effect of Ethanol on the Sorption of Four Targeted Wine Volatile Compounds in a Polyethylene Film. *J. Agric. Food Chem.* *60*, 6772–6781.
- Picard, M. (2015). Recherches sur le bouquet de vieillissement des vins rouges de Bordeaux : Etudes sensorielle et moléculaire d'un concept olfactif complexe (Bordeaux).
- Picard, M., Tempere, S., de Revel, G., and Marchand, S. (2015a). A sensory study of the ageing bouquet of red Bordeaux wines: A three-step approach for exploring a complex olfactory concept. *Food Qual. Prefer.* *42*, 110–122.
- Picard, M., Thibon, C., Redon, P., Darriet, P., de Revel, G., and Marchand, S. (2015b). Involvement of Dimethyl Sulfide and Several Polyfunctional Thiols in the Aromatic Expression of the Aging Bouquet of Red Bordeaux Wines. *J. Agric. Food Chem.* *63*, 8879–8889.
- Picard, M., Lytra, G., Tempere, S., Barbe, J.-C., de Revel, G., and Marchand, S. (2016a). Identification of Piperitone as an Aroma Compound Contributing to the Positive Mint Nuances Perceived in Aged Red Bordeaux Wines. *J. Agric. Food Chem.* *64*, 451–460.

- Picard, M., Tempere, S., de Revel, G., and Marchand, S. (2016b). Piperitone Profiling in Fine Red Bordeaux Wines: Geographical Influences in the Bordeaux Region and Enantiomeric Distribution. *J. Agric. Food Chem.* *64*, 7576–7584.
- Pickering, G. j., and Hayes, J. e. (2017). Influence of biological, experiential and psychological factors in wine preference segmentation. *Aust. J. Grape Wine Res.* *23*, 154–161.
- Pineau, B. (2007). Contribution à l'étude de l'arôme fruité spécifique des vins rouges de *Vitis vinifera* L. Cv. Merlot noir et Cabernet-Sauvignon (France: Thèse de doctorat no. 1484. Université Victor Segalen Bordeaux 2).
- Pineau, B., Barbe, J.-C., Van Leeuwen, C., and Dubourdieu, D. (2007). Which Impact for β -Damascenone on Red Wines Aroma? *J. Agric. Food Chem.* *55*, 4103–4108.
- Pineau, B., Barbe, J.-C., Van Leeuwen, C., and Dubourdieu, D. (2009). Examples of Perceptive Interactions Involved in Specific "Red-" and "Black-berry" Aromas in Red Wines. *J. Agric. Food Chem.* *57*, 3702–3708.
- Pineau, B., Barbe, J.-C., Leeuwen, C. van, and Dubourdieu, D. (2010). Olfactory specificity of red- and black-berry fruit aromas in red wines and contribution to the red Bordeaux wine concept. *OENO One* *44*, 39–49.
- Piombino, P. (2003). Contribution à la connaissance de la nature des composés volatils responsables des odeurs de fruits rouges de l'arôme du vin, par des méthodes sensorielles et instrumentales (Dijon : Thèse de doctorat Université de Dijon).
- Piombino, P., Nicklaus, S., Fur, Y.L., Moio, L., and Quéré, J.-L.L. (2004). Selection of Products Presenting Given Flavor Characteristics: An Application to Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* *55*, 27–34.
- Poitou, X., Thibon, C., and Darriet, P. (2017). 1,8-Cineole in French Red Wines: Evidence for a Contribution Related to Its Various Origins. *J. Agric. Food Chem.* *65*, 383–393.
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., and O'connell, J.P. (2001). *The properties of gases and liquids* (Mcgraw-hill New York).
- Pons, A., Lavigne, V., Eric, F., Darriet, P., and Dubourdieu, D. (2008). Identification of Volatile Compounds Responsible for Prune Aroma in Prematurely Aged Red Wines. *J. Agric. Food Chem.* *56*, 5285–5290.
- Pons, A., Lavigne, V., Darriet, P., and Dubourdieu, D. (2016). Identification and analysis of piperitone in red wines. *Food Chem.* *206*, 191–196.
- Poynter, S.D.H., and Shellie, R.A. (2008). High-speed, low-pressure gas chromatography–mass spectrometry for essential oil analysis. *J. Chromatogr. A* *1200*, 28–33.
- Pozo-Bayón, M.Á., and Reineccius, G. (2009). Interactions Between Wine Matrix Macro-Components and Aroma Compounds. In *Wine Chemistry and Biochemistry*, M.V. Moreno-Arribas, and M.C. Polo, eds. (Springer New York), pp. 417–435.
- Prida, A., and Chatonnet, P. (2010). Impact of Oak-Derived Compounds on the Olfactory Perception of Barrel-Aged Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* *61*, 408–413.
- Rabin, M.D. (1988). Experience facilitates olfactory quality discrimination. *Percept. Psychophys.* *44*, 532–540.

- Ramey, D.D., and Ough, C.S. (1980). Volatile ester hydrolysis or formation during storage of model solutions and wines. *J. Agric. Food Chem.* *28*, 928–934.
- Rankine, B.C., and Pocock, K.F. (1969). Influence of yeast strain on binding of sulphur dioxide in wines, and on its formation during fermentation. *J. Sci. Food Agric.* *20*, 104–109.
- Razungles, A., Gunata, Z., Pinatel, S., Baumes, R., and Bayonove, C. (1993). Etude quantitative de composés terpéniques, norisoprénoïdes et de leurs précurseurs dans diverses variétés de raisins. *Sci. Aliments* *13*, 59–72.
- de Revel, G., Martin, N., Pripis-Nicolau, L., Lonvaud-Funel, A., and Bertrand, A. (1999). Contribution to the Knowledge of Malolactic Fermentation Influence on Wine Aroma. *J. Agric. Food Chem.* *47*, 4003–4008.
- Ribéreau-Gayon, J., Peynaud, E., Ribéreau-Gayon, P., and Sudraud, P. (1982). *Sciences et techniques du vin Tome 1 : Analyse et contrôle des vins* (Paris, France: Dunod).
- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B., and Lonvaud, A. (2006a). *Handbook of Enology, The Microbiology of Wine and Vinifications* (John Wiley & Sons).
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., and Dubourdieu, D. (2006b). Aging RedWines in Vat and Barrel: Phenomena Occurring During Aging. In *Handbook of Enology*, (John Wiley & Sons, Ltd), pp. 387–428.
- Richardson, J.T., and Zucco, G.M. (1989). Cognition and olfaction: a review. *Psychol. Bull.* *105*, 352.
- Rigou, P., Triay, A., and Razungles, A. (2014). Influence of volatile thiols in the development of blackcurrant aroma in red wine. *Food Chem.* *142*, 242–248.
- Robinson, A.L., Ebeler, S.E., Heymann, H., Boss, P.K., Solomon, P.S., and Trengove, R.D. (2009). Interactions between Wine Volatile Compounds and Grape and Wine Matrix Components Influence Aroma Compound Headspace Partitioning. *J. Agric. Food Chem.* *57*, 10313–10322.
- Romagny, S., Coureaud, G., and Thomas-Danguin, T. (2017). Key odorants or key associations? Insights into elemental and configural odour processing. *Flavour Fragr. J.* n/a-n/a.
- Romano, A., Perello, M.C., Lonvaud-Funel, A., Sicard, G., and de Revel, G. (2009). Sensory and analytical re-evaluation of “Brett character.” *Food Chem.* *114*, 15–19.
- de Roos, K.B. (2000). *Physiochemical models of flavor release from foods*. (ACS Publications), p.
- Rouby, C., Thomas-Danguin, T., Sicard, G., Vigouroux, M., Jiang, T., Poitevineau, J., and Issanchou, S. (2005). Influence du contexte sémantique sur la performance d’identification d’odeurs. *Psychol. Fr.* *50*, 225–239.
- Roujou de Boubée, D., Van Leeuwen, C., and Dubourdieu, D. (2000). Organoleptic Impact of 2-Methoxy-3-isobutylpyrazine on Red Bordeaux and Loire Wines. Effect of Environmental Conditions on Concentrations in Grapes during Ripening. *J. Agric. Food Chem.* *48*, 4830–4834.
- Royet, J.-P., and Plailly, J. (2004). Lateralization of olfactory processes. *Chem. Senses* *29*, 731–745.
- Royet, J.-P., Distel, H., Hudson, R., and Gervais, R. (1998). A re-estimation of the number of glomeruli and mitral cells in the olfactory bulb of rabbit. *Brain Res.* *788*, 35–42.

- Royet, J.-P., Plailly, J., Saive, A.-L., Veyrac, A., and Delon-Martin, C. (2013). The impact of expertise in olfaction. *Front. Psychol.* *4*.
- Russell, K., Zivanovic, S., Morris, W. c., Penfield, M., and Weiss, J. (2005). The Effect of Glass Shape on the Concentration of Polyphenolic Compounds and Perception of Merlot Wine. *J. Food Qual.* *28*, 377–385.
- van Ruth, S.M., and Roozen, J.P. (2010). Delivery of Flavours from Food Matrices. In *Food Flavour Technology*, A.J. Taylor, and R.S.T. Linforth, eds. (Wiley-Blackwell), pp. 190–206.
- van Ruth, S.M., and Villeneuve, E. (2002). Influence of β -lactoglobulin, pH and presence of other aroma compounds on the air/liquid partition coefficients of 20 aroma compounds varying in functional group and chain length. *Food Chem.* *79*, 157–164.
- Sabon, I., de Revel, G., Kotseridis, Y., and Bertrand, A. (2002). Determination of volatile compounds in Grenache wines in relation with different terroirs in the Rhone Valley. *J. Agric. Food Chem.* *50*, 6341–6345.
- Sáenz-Navajas, M.-P., Campo, E., Culleré, L., Fernández-Zurbano, P., Valentin, D., and Ferreira, V. (2010). Effects of the Nonvolatile Matrix on the Aroma Perception of Wine. *J. Agric. Food Chem.* *58*, 5574–5585.
- Sáenz-Navajas, M.-P., Campo, E., Avizcuri, J.M., Valentin, D., Fernández-Zurbano, P., and Ferreira, V. (2012). Contribution of non-volatile and aroma fractions to in-mouth sensory properties of red wines: Wine reconstitution strategies and sensory sorting task. *Anal. Chim. Acta* *732*, 64–72.
- Sáenz-Navajas, M.-P., Avizcuri, J.-M., Ballester, J., Fernández-Zurbano, P., Ferreira, V., Peyron, D., and Valentin, D. (2015). Sensory-active compounds influencing wine experts' and consumers' perception of red wine intrinsic quality. *LWT - Food Sci. Technol.* *60*, 400–411.
- Sanz, G., Schlegel, C., Pernollet, J.-C., and Briand, L. (2005). Comparison of odorant specificity of two human olfactory receptors from different phylogenetic classes and evidence for antagonism. *Chem. Senses* *30*, 69–80.
- Sanz, G., Thomas-Danguin, T., Hamdani, E.H., Le Poupon, C., Briand, L., Pernollet, J.-C., Guichard, E., and Tromelin, A. (2008). Relationships Between Molecular Structure and Perceived Odor Quality of Ligands for a Human Olfactory Receptor. *Chem. Senses* *33*, 639–653.
- Sapozhnikova, Y., and Lehotay, S.J. (2015). Review of recent developments and applications in low-pressure (vacuum outlet) gas chromatography. *Anal. Chim. Acta* *899*, 13–22.
- Sauvageot, F. (1998). Evaluation sensorielle, manuel méthodologique. In *Évaluation Sensorielle: Manuel Méthodologique*, (Lavoisier Tec & Doc), p.
- Savic, I., Gulyas, B., Larsson, M., and Roland, P. (2000). Olfactory functions are mediated by parallel and hierarchical processing. *Neuron* *26*, 735–745.
- Scheuren, H., Baldus, M., Methner, F.-J., and Dillenburger, M. (2016). Evaporation behaviour of DMS in an aqueous solution at infinite dilution – a review. *J. Inst. Brew.* *122*, 181–190.
- Schwab, W., Lunkenbein, S., Salentijn, E.M.J., and Aharoni, A. (2006). Genetic engineering of strawberry flavour. In *Developments in Food Science*, W.L.P.B. and M.A. Petersen, ed. (Elsevier), pp. 39–44.

- Sefton, M.A., Skouroumounis, G.K., Massywestropp, R.A., and Williams, P.J. (1989). Norisoprenoids in *Vitis vinifera* White Wine Grapes and the Identification of a Precursor of Damascenone in These Fruits. *Aust. J. Chem.* *42*, 2071–2084.
- Sefton, M.A., Skouroumounis, G.K., Elsey, G.M., and Taylor, D.K. (2011). Occurrence, Sensory Impact, Formation, and Fate of Damascenone in Grapes, Wines, and Other Foods and Beverages. *J. Agric. Food Chem.* *59*, 9717–9746.
- Segurel, M.A., Razungles, A.J., Riou, C., Salles, M., and Baumes, R.L. (2004). Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of syrah and grenache noir wines and estimation of its potential in grapes of these varieties. *J. Agric. Food Chem.* *52*, 7084–7093.
- Serizawa, S., Ishii, T., Nakatani, H., Tsuboi, A., Nagawa, F., Asano, M., Sudo, K., Sakagami, J., Sakano, H., and Ijiri, T. (2000). Mutually exclusive expression of odorant receptor transgenes. *Nat. Neurosci.* *3*, 687–693.
- Setzer, W.N. (2011). Lignin-derived oak phenolics: a theoretical examination of additional potential health benefits of red wine. *J. Mol. Model.* *17*, 1841–1845.
- Seuvre, A.M., Díaz, M.A.E., and Voilley, A. (2000). Influence of the Food Matrix Structure on the Retention of Aroma Compounds. *J. Agric. Food Chem.* *48*, 4296–4300.
- Shepherd, G.M. (2006). Smell images and the flavour system in the human brain. *Nature* *444*, 316–321.
- Sicard, G., Chastrette, M., and Godinot, N. (1997). Des représentations de l'espace olfactif: des récepteurs à la perception. *Intellectica* *24*, 85–107.
- Sinding, C., Valadier, F., Al-Hassani, V., Feron, G., Tromelin, A., Kontaris, I., and Hummel, T. (2017). New determinants of olfactory habituation. *Sci. Rep.* *7*, srep41047.
- Small, D.M., and Prescott, J. (2005). Odor/taste integration and the perception of flavor. *Exp. Brain Res.* *166*, 345–357.
- Spehr, M., Gisselmann, G., Poplawski, A., Riffell, J.A., Wetzel, C.H., Zimmer, R.K., and Hatt, H. (2003). Identification of a testicular odorant receptor mediating human sperm chemotaxis. *Science* *299*, 2054–2058.
- Spillman, P.J., Pollnitz, A.P., Liacopoulos, D., Pardon, K.H., and Sefton, M.A. (1998). Formation and Degradation of Furfuryl Alcohol, 5-Methylfurfuryl Alcohol, Vanillyl Alcohol, and Their Ethyl Ethers in Barrel-Aged Wines. *J. Agric. Food Chem.* *46*, 657–663.
- Stagnetto, J.M., Rouby, C., and Bensafi, M. (2006). Contextual cues during olfactory learning improve memory for smells in children. *Rev. Eur. Psychol. Appliquée/European Rev. Appl. Psychol.* *56*, 253–259.
- Steinke, A., Meier-Stiegen, S., Drenckhahn, D., and Asan, E. (2008). Molecular composition of tight and adherens junctions in the rat olfactory epithelium and fila. *Histochem. Cell Biol.* *130*, 339.
- Stevens, J.C. (1997). Detection of Very Complex Taste Mixtures: Generous Integration Across Constituent Compounds. *Physiol. Behav.* *62*, 1137–1143.
- Stillman, J.A. (1993). Color Influences Flavor Identification in Fruit-Flavored Beverages. *J. Food Sci.* *58*, 810–812.

- Stuck, B.A., Fadel, V., Hummel, T., and Sommer, J.U. (2013). Subjective olfactory desensitization and recovery in humans. *Chem. Senses* *39*, 151–157.
- Sumby, K.M., Grbin, P.R., and Jiranek, V. (2010). Microbial modulation of aromatic esters in wine: Current knowledge and future prospects. *Food Chem.* *121*, 1–16.
- Swiegers, J. h., Bartowsky, E. j., Henschke, P. a., and Pretorius, I. s. (2005). Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. *Aust. J. Grape Wine Res.* *11*, 139–173.
- Takagi, S.F. (1989). Olfactory tests. *Hum. Olfaction Univ. Tokyo Press Tokyo* 35–69.
- Taylor, A.J., and Linforth, R.S.T. (2001). Modelling Flavour Release through Quantitative Structure Property Relationships (QSPR). *Chim. Int. J. Chem.* *55*, 448–452.
- Tempère, S. (2010). Métrologie sensorielle olfactive et apprentissage olfactif appliqués à l'œnologie (Lyon 2).
- Tempere, S., Cuzange, E., Malak, J., Bougeant, J.C., De Revel, G., and Sicard, G. (2011). The training level of experts influences their detection thresholds for key wine compounds. *Chemosens. Percept.* *4*, 99–115.
- Tempere, S., Cuzange, E., Bougeant, J.C., Revel, G. de, and Sicard, G. (2012). Explicit Sensory Training Improves the Olfactory Sensitivity of Wine Experts. *Chemosens. Percept.* *5*, 205–213.
- Tempere, S., Schaaper, M.H., Cuzange, E., de Lescar, R., de Revel, G., and Sicard, G. (2016). The olfactory masking effect of ethylphenols: Characterization and elucidation of its origin. *Food Qual. Prefer.* *50*, 135–144.
- Thomas-Danguin, T. (1997). Intensité olfactive de composés purs et de mélanges : application au masquage des odeurs (Lyon 1).
- Thomas-Danguin, T., Sinding, C., Romagny, S., El Mountassir, F., Atanasova, B., Le Berre, E., Le Bon, A.-M., and Coureaud, G. (2014). The perception of odor objects in everyday life: a review on the processing of odor mixtures. *Front. Psychol.* *5*.
- Thomas-Danguin, T., Barba, C., Salles, C., and Guichard, E. (2016). Perception of mixtures of odorants and tastants: sensory and analytical points of view. *Flavour Food Percept.* 319–340.
- Tominaga, T., Darriet, P., and Dubourdieu, D. (1996). Identification of 3-mercaptohexyl acetate in Sauvignon wine, a powerful aromatic compound exhibiting box-tree odor. *VITIS-GEILWEILERHOF-* *35*, 207–210.
- Tominaga, T., Furrer, A., Henry, R., and Dubourdieu, D. (1998). Identification of new volatile thiols in the aroma of *Vitis vinifera* L. var. Sauvignon blanc wines. *Flavour Fragr. J.* *13*, 159–162.
- Tominaga, T., Blanchard, L., Darriet, P., and Dubourdieu, D. (2000). A Powerful Aromatic Volatile Thiol, 2-Furanmethanethiol, Exhibiting Roast Coffee Aroma in Wines Made from Several *Vitis vinifera* Grape Varieties. *J. Agric. Food Chem.* *48*, 1799–1802.
- Tominaga, T., Niclass, Y., Frérot, E., and Dubourdieu, D. (2006). Stereoisomeric Distribution of 3-Mercaptohexan-1-ol and 3-Mercaptohexyl Acetate in Dry and Sweet White Wines Made from *Vitis vinifera* (Var. Sauvignon Blanc and Semillon). *J. Agric. Food Chem.* *54*, 7251–7255.

- Tromelin, A., Merabtine, Y., and Andriot, I. (2010). Retention–release equilibrium of aroma compounds in polysaccharide gels: study by quantitative structure–activity/property relationships approach. *Flavour Fragr. J.* *25*, 431–442.
- Tuorila, H., Kurkela, R., Suihko, M., and Suhonen, U. (1982). The influence of tests and panelists on odour detection threshold. *Food Sci. Technol.* *15*, 97–101.
- Ukhanov, K., Corey, E.A., Brunert, D., Klasen, K., and Ache, B.W. (2010). Inhibitory odorant signaling in Mammalian olfactory receptor neurons. *J. Neurophysiol.* *103*, 1114–1122.
- Valova, I., Lapteva, O., and Gueorguieva, N. (2007). Modeling of neurotransmitter effects in olfactory bulb. *Neural Comput. Appl.* *16*, 341–353.
- Vermeulen, C., Bailly, S., and Collin, S. (2006). Occurrence of polyfunctional thiols in fresh and aged lager beers. In *Developments in Food Science*, W.L.P.B. and M.A. Petersen, ed. (Elsevier), pp. 245–248.
- Vilanova, M., and Martínez, C. (2006). First study of determination of aromatic compounds of red wine from *Vitis vinifera* cv. Castañal grown in Galicia (NW Spain). *Eur. Food Res. Technol.* *224*, 431–436.
- Villamor, R.R., and Ross, C.F. (2013). Wine Matrix Compounds Affect Perception of Wine Aromas. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* *4*, 1–20.
- Wachowiak, M., and Cohen, L.B. (2003). Correspondence between odorant-evoked patterns of receptor neuron input and intrinsic optical signals in the mouse olfactory bulb. *J. Neurophysiol.* *89*, 1623–1639.
- Wang, F., Nemes, A., Mendelsohn, M., and Axel, R. (1998). Odorant receptors govern the formation of a precise topographic map. *Cell* *93*, 47–60.
- Wang, L., Walker, V.E., Sardi, H., Fraser, C., and Jacob, T.J. (2002). The correlation between physiological and psychological responses to odour stimulation in human subjects. *Clin. Neurophysiol.* *113*, 542–551.
- Whissell-Buechy, D., and Amoore, J.E. (1973). Odour-blindness to musk: simple recessive inheritance. *Nature* *242*, 271–273.
- Whitehead, P.G., and Sandler, S.I. (1999). Headspace gas chromatography for measurement of infinite dilution activity coefficients of C4 alcohols in water. *Fluid Phase Equilibria* *157*, 111–120.
- Whiton, R.S., and Zoecklein, B.W. (2000). Optimization of Headspace Solid-Phase Microextraction for Analysis of Wine Aroma Compounds. *Am. J. Enol. Vitic.* *51*, 379–382.
- Wood, C., Siebert, T.E., Parker, M., Capone, D.L., Elsey, G.M., Pollnitz, A.P., Eggers, M., Meier, M., Vössing, T., Widder, S., *et al.* (2008). From Wine to Pepper: Rotundone, an Obscure Sesquiterpene, Is a Potent Spicy Aroma Compound. *J. Agric. Food Chem.* *56*, 3738–3744.
- Wysocki, C.J., and Gilbert, A.N. (1989). National Geographic Smell Survey: effects of age are heterogenous. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* *561*, 12–28.
- Wysocki, C.J., Dorries, K.M., and Beauchamp, G.K. (1989). Ability to perceive androstenone can be acquired by ostensibly anosmic people. *Proc. Natl. Acad. Sci.* *86*, 7976–7978.

Zatorre, R.J., Jones-Gotman, M., and Rouby, C. (2000). Neural mechanisms involved in odor pleasantness and intensity judgments. *Neuroreport* *11*, 2711–2716.

de Zeeuw, J., Peene, J., Jansen, H.-G., and Lou, X. (2000). A Simple Way to Speed up Separations by GC-MS Using Short 0.53 mm Columns and Vacuum Outlet Conditions. *J. High Resolut. Chromatogr.* *23*, 677–680.

Zhang, B., Cai, J., Duan, C.-Q., Reeves, M.J., and He, F. (2015). A Review of Polyphenolics in Oak Woods. *Int. J. Mol. Sci.* *16*, 6978–7014.

Zou, Z., Horowitz, L.F., Montmayeur, J.-P., Snapper, S., and Buck, L.B. (2001). Genetic tracing reveals a stereotyped sensory map in the olfactory cortex. *Nature* *414*, 173–179.

ANNEXES

TABLES DES ANNEXES

Annexe 1 : Table de significativité du test triangulaire.....	i
Annexe 2 : Fiche de dégustation des tests triangulaires.....	ii
Annexe 3 : Fiche de dégustation pour les seuils de détection.....	iii
Annexe 4 : Fiche de dégustation pour la description libre.....	iv
Annexe 5 : Fiche de dégustation pour l'établissement de profils sensoriels.....	v
Annexe 6 : Résumé des propriétés physico-chimiques des esters composant la reconstitution aromatique fruitée.....	vi

Annexe 1 : Table de significativité du test triangulaire.

Nombre de tests réalisés	Nombres critiques		
	Seuil		
	5 %	1 %	0,1 %
5	4	5	5
6	5	6	6
7	5	6	7
8	6	7	8
9	6	7	8
10	7	8	9
11	7	8	9
12	8	9	10
13	8	9	10
14	9	10	11
15	9	10	12
16	10	11	12
17	10	11	13
18	10	12	13
19	11	12	14
20	11	13	14
21	12	13	15
22	12	14	15
23	13	14	16
24	13	14	16
25	13	15	17
26	14	15	17
27	14	16	18
28	15	16	18
29	15	17	19
30	16	17	19
31	16	18	19
32	16	18	20
33	17	19	20
34	17	19	21
35	18	19	21
36	18	20	22
37	18	20	22
38	19	21	23
39	19	21	23
40	20	22	24

Annexe 2 : Fiche de dégustation des tests triangulaires.

NOM :

Prénom :

Date :

Dégustation orthonasale uniquement

Pour chaque test, **trois échantillons numérotés vous sont proposés. Deux sont identiques, le troisième est différent. Entourez pour chaque test l'échantillon que vous percevez comme différent. Donnez une réponse même si vous n'êtes pas certains.**

Veillez déguster les verres dans l'ordre indiqué sur la feuille.

1.	705	196	590
2.	539	946	881
3.	246	940	263
4.	048	895	390
5.	752	951	092

Annexe 3 : Fiche de dégustation pour les seuils de détection.

NOM :

Prénom :

Date :

Dégustation orthonasale uniquement

Pour chaque test, **trois échantillons numérotés vous sont proposés. Deux sont identiques, le troisième est différent. Entourez pour chaque test l'échantillon que vous percevez comme différent. Donnez une réponse même si vous n'êtes pas certains.**

Veillez déguster les verres dans l'ordre indiqué sur la feuille.

1.	362	526	798
2.	345	954	236
3.	254	679	346
4.	856	167	573
5.	745	943	617
6.	563	649	498
7.	852	359	634
8.	654	756	816

Annexe 4 : Fiche de dégustation pour la description libre.

Nom :

Prénom :

RECHERCHE DE DESCRIPTEURS
Evaluation orthonasale uniquement

Pour chaque verre, vous devez indiquer entre 1 et 5 descripteurs qui vous semblent être les plus appropriés pour caractériser chaque échantillon.

N°360:

-
-
-
-
-

N°628:

-
-
-
-
-

N°934:

-
-
-
-
-

Annexe 5 : Fiche de dégustation pour l'établissement de profils sensoriels.

Etablissement de profils sensoriels

NOM, Prénom :

Evaluer olfactivement l'intensité de chaque descripteur à l'aide de l'échelle proposée

INTENSITÉ GÉNÉRALE	
FRUITS FRAIS	
FUMÉ	
FRUITS CONFITURÉS	
FRUITS ROUGES	
FRUITS NOIRS	
ÉPICÉ	

Annexe 6 : Résumé des propriétés physico-chimiques des esters composant la reconstitution aromatique fruitée.

Composé	Abréviation	Poids moléculaire (g/mol)	Point d'ébullition (°C) ^a	Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L) ^a	LogP ^a	Pression de vapeur (mm Hg à 25°C) ^a	Constante de la loi d'Henry à 25°C (atm.m ³ /mol) ^a
Propanoate d'éthyle	C3C2	102,13	102	10,67	1,2	38,9	2,5E-04
Butanoate d'éthyle	C4C2	116,16	125	2,75	1,8	14,6	3,9E-04
Hexanoate d'éthyle	C6C2	144,22	170	0,30	2,8	1,8	6,2E-04
Octanoate d'éthyle	C8C2	172,27	270	0,03	3,8	0,2	1,2E-03
2-methylpropanoate d'éthyle	2MeC3C2	116,16	111	3,17	1,7	24,2	4,8E-04
2-methylbutanoate d'éthyle	2MeC4C2	130,19	134	1,07	2,2	8,1	6,8E-04
3-methylbutanoate d'éthyle	3MeC4C2	130,19	134	1,07	2,2	7,9	7,1E-04
2-hydroxy-4-methylpentanoate d'éthyle	2OH4MeC5C2	160,21	214	20,19	1,2	0,02	1,1E-04
3-hydroxybutanoate d'éthyle	3OHC4C2	132,16	187	200,54	0,3	0,2	6,0E-09
Acétate de butyle	C2C4	116,16	125	3,12	1,7	11,9	2,8E-04
Acétate d'hexyle	C2C6	144,22	170	0,30	2,8	1,5	5,3E-04
Acétate de 2-methylpropyle (acétate d'isobutyle)	C2IC4	116,16	111	3,12	1,78	18,3	4,5E-04
Acétate de 3-methylbutyle (acétate d'isoamyle)	C2IC5	130,19	134	1,10	2,25	5,6	5,8E-04

^a Le point d'ébullition, la solubilité dans l'eau, le LogP, la pression de vapeur et la constante de la loi d'Henry pour chaque composé ont été calculés grâce au logiciel EPISUITE 4.1 (US Environmental Protection Agency).

Contribution à l'étude de l'expression aromatique fruitée des vins rouges. Importance du niveau pré-sensoriel dans les interactions perceptives.

Résumé

L'expression aromatique fruitée des vins rouges a été le sujet de nombreuses études qui démontrent qu'au moins une composante de cette expression est le reflet d'interactions perceptives impliquant des esters. La plupart des travaux concernant les interactions perceptives jusqu'à ce jour se sont avérés descriptifs, très peu ayant cherché à déterminer leurs origines.

Dans ce but, un outil analytique a été développé afin d'apprécier les changements de volatilité d'esters représentatifs de l'arôme fruité des vins rouges. Ainsi, les coefficients de partage de 9 esters ont pu être déterminés aussi bien dans une solution hydroalcoolique que dans un vin rouge désaromatisé.

L'application de cet outil analytique aux interactions perceptives préalablement mises en évidence a permis d'observer des changements de volatilité des esters lors de leur mise en mélange avec d'autres composés volatils en solution. Ces changements de volatilité, synonymes de potentiels effets pré-sensoriels, vont dans le même sens que ceux observés lors de l'analyse sensorielle. L'utilisation d'un verre de dégustation possédant deux compartiments a permis de mettre en lumière le fait que certaines modifications sensorielles pouvaient être expliquées, pour partie au moins, par des effets pré-sensoriels.

L'impact olfactif de 5 alcools supérieurs ainsi que de 15 composés issus du bois de chêne a pu être démontré grâce à de nombreuses reconstitutions aromatiques, et leur rôle de masquage de l'arôme fruité des vins rouges a pu être souligné. Le calcul des coefficients de partage des esters a permis de montrer que des changements de volatilité ont lieu au sein de la solution. Ces modifications peuvent être corrélées aux résultats obtenus lors de l'analyse sensorielle. Ainsi, il est possible d'expliquer, en partie, les effets de masquage de l'arôme fruité observés grâce aux seuils de détection et aux profils sensoriels, du fait de la diminution de la présence d'esters dans l'espace de tête venant stimuler le dégustateur.

Globalement, nos travaux ont permis de mettre en évidence que la mise en mélange en solution de composés volatils pouvait se traduire par la modification de la volatilité des constituants du mélange et que certaines de ces interactions pré-sensorielles pouvaient conditionner l'expression aromatique fruitée due aux esters.

Mots clés : Vin rouge, arôme fruité, interactions perceptives, niveau pré-sensoriel, reconstitutions aromatiques, esters, composés non-fruités, effet exhausteur, effet de masquage.

Study of red wines fruity aromatic expression. Importance of pre-sensorial level in perceptive interactions.

Abstract

A lot of studies highlighted the perceptual role of esters in fruity aromatic expression of red wines, demonstrating that at least partially it was due to perceptive interactions. Indeed, a lot of synergistic and masking effects have been brought to light in the past. However, the origin of these interactions remains unknown, although some authors suggested several levels where they can take place.

In this goal, an analytical tool was developed to study the possible occurrence of esters volatility modifications. The application of this tool allowed determining partition coefficients of 9 esters in dilute alcohol solution and in dearomatized red wine.

Thanks to perceptive interactions previously demonstrated by various authors, the application of this analytical tool highlighted modifications of esters volatility when compounds were mixed together in the solution. These modifications support the observations made with sensory analysis, indicating the existence of pre-sensorial effects. The use of a new tool consisting in a tasting glass with 2 compartments, reveals that these volatility changes may lead to true sensorial modifications.

Masking effect of fruity aroma due to 5 higher alcohols but also 15 wood by-products was highlighted using various aromatic reconstitutions. Esters partition coefficients calculation showed volatility modifications from the matrix to the gas phase. These data may be correlated with sensorial analysis results. Thus, it is possible to explain, at least partially, fruity aroma masking effect highlighted through detection threshold and sensory profile thanks to decrease in esters presence in headspace, and so a decline of taster's olfactory stimulation.

To conclude, our work showed that the mixture of volatile compounds in solution may result in modification of molecules volatility, and furthermore highlighted that these pre-sensorial interactions may impact fruity aromatic expression related to esters

Keywords : Red wine, fruity aroma, perceptive interactions, pre-sensorial level, aromatic reconstitutions, esters, non-fruity compounds, synergistic effects, masking effects.

Unité de recherche en Œnologie

Univ. Bordeaux, ISVV, EA 4577 Œnologie – INRA, ISVV, USC 1366 Œnologie
210, Chemin de Leysotte – 33140 VILLENAVE D'ORNON