Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 94 (2003)

Heft: 5

Artikel: Utilisation de la fluorescence frontale intrinsèque de fromages de type l'Etivaz AOC et Gruyère AOC pour reconnaître leur origine géographique

Autor: Dufour, Éric / Karoui, Romdhane / Bosset, Jacques Olivier

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-981995

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Utilisation de la fluorescence frontale intrinsèque de fromages de type L'Etivaz AOC et Gruyère AOC pour reconnaître leur origine géographique

Éric Dufour[1], Romdhane Karoui[1] et Jacques Olivier Bosset[2]

[1]UR Typicité des Produits Alimentaires, ENITA de Clermont Ferrand, France
[2]Station fédérale de recherches laitières, Berne-Liebefeld, Suisse

Reçu le 4 avril 2003, accepté le 3 juin 2003

Introduction

Dans les régions où les coûts de production sont élevés, telles les zones de montagne, une des issues possibles pour l'agriculture est de produire des aliments de qualité, marqués par les conditions locales dans lesquelles ils ont été élaborés. Si elles sont suffisamment spécifiques, les propriétés de ces aliments peuvent alors servir à caractériser leur origine et leur procédé de fabrication et donc à justifier une appellation d'origine contrôlée (AOC) ou protégée (AOP).

Bien que toutes les relations existantes entre les aliments d'origine animale (lait, produits laitiers et viandes) et les herbages dont ils sont issus soient loin d'être connues (1), il a été suggéré depuis longtemps que des traceurs biochimiques tels les terpènes présents dans les plantes (1, 2) pourraient être utilisés comme marqueurs pour caractériser l'origine des fromages d'alpage (3, 4). Des telles observations ont été effectuées sur des fromages d'alpage français de type Comté et Beaufort (5, 6). Par ailleurs, *Bosset et al.* (7) ont trouvé des teneurs en terpènes et en hydrocarbures aliphatiques plus élevées dans le Gruyère AOC d'alpages fribourgeois et dans L'Etivaz AOC que dans les fromages du même type fabriqués en plaine. D'autres travaux plus récents confirment ces résultats en ce qui concerne les terpènes dans le fromage de type Abondance AOC (8).

La spectroscopie de fluorescence est une technique rapide (temps d'analyse moins d'une seconde) et 100 à 1000 fois plus sensible que les autres techniques spectroscopiques telle la spectroscopie d'absorption moléculaire. Elle donne des infor-

mations sur la présence de fluorophores (composés ayant plusieurs double liaisons conjuguées) et sur leur environnement dans les échantillons. Ainsi les propriétés de fluorescence des acides aminés aromatiques des protéines ont été utilisées pour caractériser la structure des protéines (natives, dénaturées ou hydrolysées) ainsi que les interactions entre des protéines et des petites molécules hydrophobes (9). En plus de ces fluorophores qualifiés d'intrinsèques, l'expérimentateur peut utiliser des fluorophores extrinsèques, qui sont des sondes ajoutées au produit étudié (10). Les premiers sont naturellement présents dans le produit analysé. Ceux-ci incluent des acides aminés aromatiques tels le tryptophane, la tyrosine et la phénylalanine dedites protéines, des vitamines comme la vitamine A (9, 11) et la vitamine E ainsi que certains cofacteurs enzymatiques comme le NADH. A cette liste de composés on peut encore ajouter nombre de composés dont les propriétés de fluorescence sont moins bien connues mais néanmoins réelles comme certains terpènes, des acides gras insaturés conjugués, la riboflavine, des composés phénoliques et des hydrocarbures aromatiques (polycycliques ou non) qui peuvent être trouvés en concentrations très faibles dans les produits alimentaires, tout particulièrement s'ils sont fumés. Les seconds fluorophores, ajoutés artificiellement, sont choisis pour marquer spécifiquement un constituant du produit. Ainsi, le 8-anilinonaphtalène-1-sulphonate (ANS) a été utilisé pour marquer les protéines d'un gel laitier par *Herbert* (10). Cette sonde bien connue pour ses propriétés hydrophobes est fréquemment employée en spectroscopie de fluorescence (12). D'autres fluorophores extrinsèques, ajoutés au lait, permettent par exemple de mesurer la valeur du pH au cours de la coagulation par voie acide (10).

La spectroscopie de fluorescence est utilisée depuis longtemps en biochimie pour détecter et mesurer les activités enzymatiques dans des solutions diluées: on parle alors de fluorescence à angle droit. Toutefois lorsque la densité optique du milieu est supérieure à 0,1, on observe une déformation des spectres qui rend inopérante la technique. Afin de palier à ce problème, la spectroscopie de fluorescence frontale ou de surface a été développée pour permettre l'étude des poudres et des milieux concentrés opaques comme les produits alimentaires (13, 14). Dans ce cas, seule la surface de l'échantillon est examinée. Les photons émis sont collectés sous un angle de 54° par rapport à la surface de l'échantillon afin de minimiser les artéfacts générés par des photons d'excitation réfléchis par l'échantillon. En dépit de l'intérêt que présente cette technique rapide et non-destructive pour la caractérisation des produits alimentaires, jusque récemment seuls quelques rares travaux ont été publiés dans ce domaine (15). Ceci peut s'expliquer par la composition complexe des produits alimentaires et/ou par les faibles différences spectrales observées d'un échantillon à l'autre qui rendent l'analyse et l'interprétation des données de fluorescence difficiles.

L'analyse des spectres de fluorescence présentant de faibles différences nécessite l'emploi de méthodes d'analyses statistiques multidimensionnelles. Cette démarche est appliquée depuis longtemps avec succès à la spectroscopie infrarouge et a

conduit au développement de nombreuses méthodes rapides de dosage des constituants des produits agricoles et alimentaires. L'application de ces outils statistiques à des banques de spectres de fluorescence permet aussi de déterminer le niveau de signification statistique des faibles différences spectrales observées. Les travaux menés sur des émulsions, du lait et des fromages (14, 16–18) ont clairement mis en évidence que l'allure du spectre contenait une information permettant de caractériser et d'identifier ces produits. Par exemple, l'analyse en composantes principales (ACP) de spectres de fluorescence enregistrés sur des échantillons de lait ayant subis différents traitements montre qu'il est possible de discriminer des laits crus, traités thermiquement ou homogénéisés (14). Il a été aussi démontré que la forme du spectre de fluorescence de la vitamine A contenue dans la matière grasse laitière varie fortement lorsque les triglycérides passent de l'état solide à l'état liquide: la représentation des quotients des valeurs de fluorescence mesurées à deux longueurs d'onde différentes ($IF_{322\,nm}/IF_{295\,nm}$) en fonction de la température permet de déterminer le point de fusion de la matière grasse des fromages (16), température à laquelle tous les glycérides sont sous forme liquide.

L'objet de la présente étude est de déterminer les caractéristiques de la fluorescence de fromages de type L'Etivaz AOC et Gruyère AOC de diverses provenances (montagne et plaine) dans le cadre d'une étude de la traçabilité géographique en fonction de différences d'affouragement du bétail laitier (19–21). Les prairies artificielles de plaine ne sont composées en effet que de quelques espèces de graminées alors que les prairies naturelles présentent une diversité botanique, notamment en dicotylédones, et une abondance florale d'autant plus grandes que leur altitude augmente (22–24).

Matériel et méthodes

Echantillons

Le tableau 1 présente l'origine géographique des 25 échantillons analysés. Les trois principales zones de production laitière sont: i) la plaine collinéenne inférieure à 800 m, ii) la zone montagnarde de 800 à 1400 m et iii) la zone subalpine supérieure à 1400 m, dont les caractéristiques botaniques et florales sont bien connues (23, 24).

Tous les fromages avaient le même degré d'affinage (env. huit mois). Pour chaque fromage, des éprouvettes (longueur = 2 cm, largeur = 1 cm, épaisseur = 0,3 cm) ont été prélevées et montées entre deux lames de quartz.

Spectroscopie de fluorescence frontale

L'éprouvette est placée sur le porte-échantillon d'un spectrofluorimètre Fluoromax (Spex-Jobin Yvon, F-91165 Longjumeau) pour les mesures en fluorescence frontale.

Les spectres d'émission des tryptophanes (trp) des protéines ont été enregistrés entre 305 et 400 nm (pas de 1 nm) avec une longueur d'onde d'excitation à 290 nm.

Tableau 1
Descriptif des échantillons (L'Etivaz AOC ou Gruyère AOC)

No échantillon	*Lieu de fabrication et type de fromage de plaine*	*No échantillon*	*Lieu de fabrication et type de fromage d'alpages*	*No échantillon*	*Lieu de fabrication et type de fromage d'alpages*
1	Gruyère – Vuisternens/Romont	12	L'Etivaz – 1700 m	18	Gruyère – 1100 m
2	Gruyère – Prez-vers-Siviriez	13P	L'Etivaz – 1700 m	19	Gruyère – 1200 m
3	Gruyère – Montbovon	14	L'Etivaz – 1850 m	20	Gruyère – 1200 m
4	Gruyère – Vuadens	15	L'Etivaz – 1500 m	21	Gruyère – 1450 m
5	Gruyère – Cottens	16	L'Etivaz – 1700 m	22	Gruyère – 1550 m
6	Gruyère – La Côte-aux-Fées	17	L'Etivaz – 1500 m	23	Gruyère – 1200 m
7	Gruyère – Les Jordans			24	Gruyère – 1500 m
9	Gruyère – L'Isle			25	Gruyère – 1400 m
10	Gruyère – Prez-vers-Siviriez				
11	Gruyère – Corcelles-le-Jorat				
Total = 11		**Total = 6**		**Total = 8**	

Ceux des acides nucléiques et acides aminés aromatiques ont été acquis entre 280 et 480 nm (pas de 1 nm) avec une longueur d'onde d'excitation de 250 nm. Enfin les spectres d'excitation de la vitamine A ont été enregistrés entre 250–350 nm (pas de 1 nm) avec une longueur d'onde d'émission de 410 nm. Les produits alimentaires renfermant de nombreux fluorophores connus (résidus tryptophane, vitamine A) et plus ou moins inconnus tels que terpènes, hydrocarbures aromatiques polycycliques et composés phénoliques, plusieurs sondes fluorescentes peuvent être excitées simultanément (25) dans les conditions décrites ci-dessus conduisant à des spectres composites qui constituent autant d'empreintes digitales. Pour chaque échantillon, trois éprouvettes différentes ont été utilisées pour l'acquisition des spectres.

Analyse statistique des données

Tout d'abord, les spectres ont été normés en réduisant la surface intégrée sous chaque spectre à la valeur de 1 (26). Les spectres de fluorescence des échantillons ont fait l'objet d'une analyse factorielle discriminante (AFD) qui a pour objet de mettre en relation une variable qualitative indiquant l'appartenance des individus à des groupes et un ensemble de variables quantitatives. L'objectif principal de cette étude est de discriminer les différents spectres de fluorescence des fromages en fonction de leur provenance géographique (individus identifiés au préalable: plaine, montagne, l'Etivaz) en utilisant les intensités de fluorescence associées aux variables considérées (longueurs d'onde de fluorescence).

Résultats et discussion

Spectres de fluorescence des tryptophanes des échantillons de fromages

Les caractéristiques des fromages dépendent non seulement des procédés de fabrication mais aussi des conditions de production du lait. La liaison existant entre la conduite d'élevage et la qualité du produit fini est particulièrement importante s'agissant de fromages bénéficiant d'appellation d'origine tels les fromages Gruyère AOC et L'Etivaz AOC. Des mesures de fluorescence ont été effectuées sur ces fromages afin d'étudier la diversité de ceux-ci et l'aptitude de la technique à distinguer ces fromages en fonction de leur origine géographique. Les figures 1 à 3 montrent les spectres de fluorescence respectivement des tryptophanes des protéines, des acides aminés aromatiques et des acides nucléiques (AN et AAA) et de la vitamine A pour les trois sortes de fromage étudiées (Gruyère AOC de plaine et de montagne et L'Etivaz AOC).

Les spectres de fluorescence des tryptophanes des protéines (fig. 1) et la somme des AN et des AAA (fig. 2) présentent des maxima situés au voisinage de 340 nm et des allures légèrement différenciées en fonction de l'origine du fromage. On peut donc considérer que le spectre d'un fromage constitue une empreinte digitale qui doit permettre de l'identifier. Quant aux spectres de fluorescence de la vitamine A

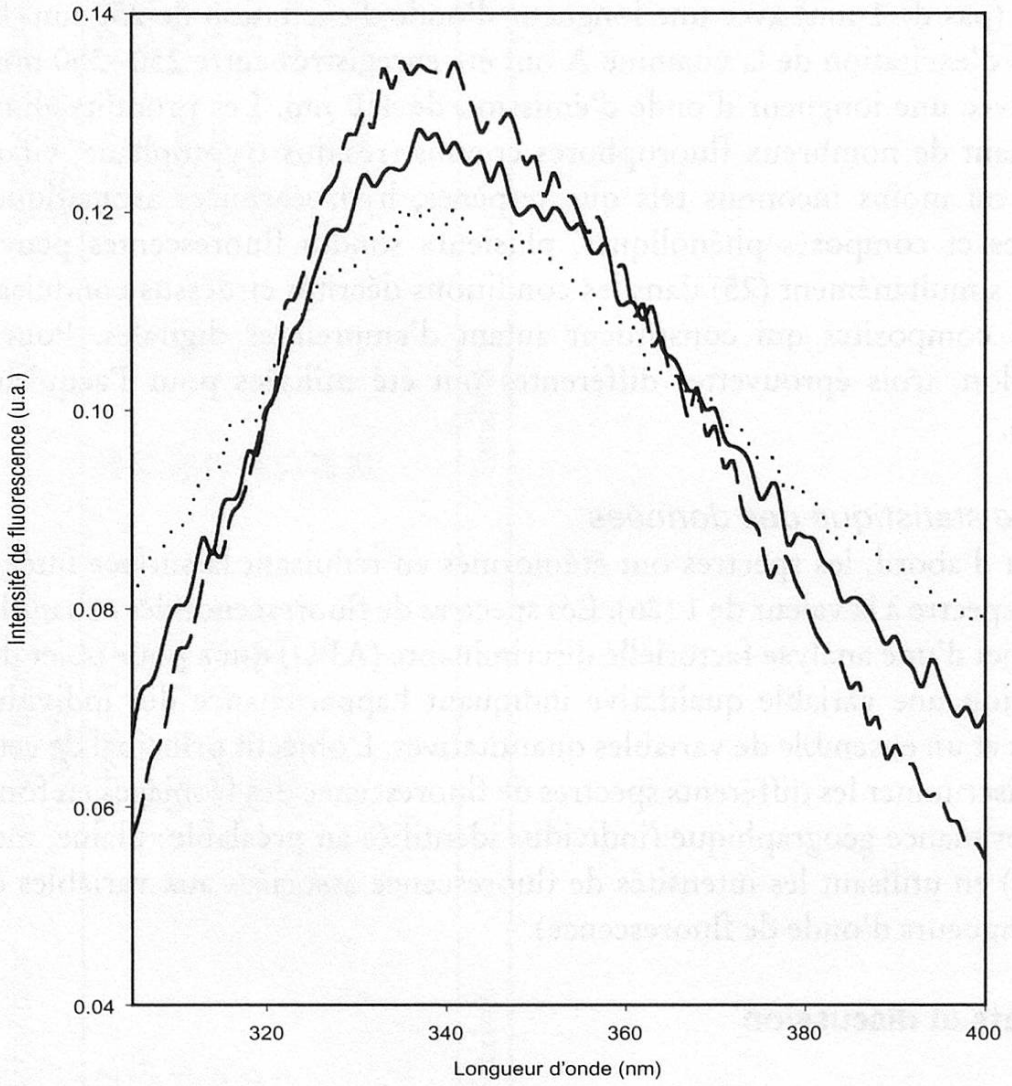

Figure 1 **Spectres de fluorescence des tryptophanes des échantillons de fromages**
··· Plaine, — Montagne, --- L'Etivaz

(fig. 3), ils présentent un maximum d'excitation situé à 320 nm et deux épaulements au voisinage de 305 et 295 nm. Leur allure diffère légèrement d'une provenance de fromages à l'autre.

La figure 2 montre que les spectres des Gruyère AOC de plaine sont plus larges et présentent une fluorescence moins intense que ceux des fromages Gruyère AOC de montagne et de L'Etivaz AOC. Cette particularité peut être attribuée d'une part à la technologie de fabrication, d'autre part à des compositions différentes en molécules fluorescentes des laits de départ.

Le fromage de L'Etivaz AOC est à cet égard particulièrement intéressant puisque son cahier des charges prescrit strictement une fabrication sur feu de bois ouvert à l'exclusion de tout autre mode de chauffage du lait (chaudière à gaz ou à la vapeur vive), ce qui lui confère d'ailleurs une subtile flaveur de fumée très caracté-

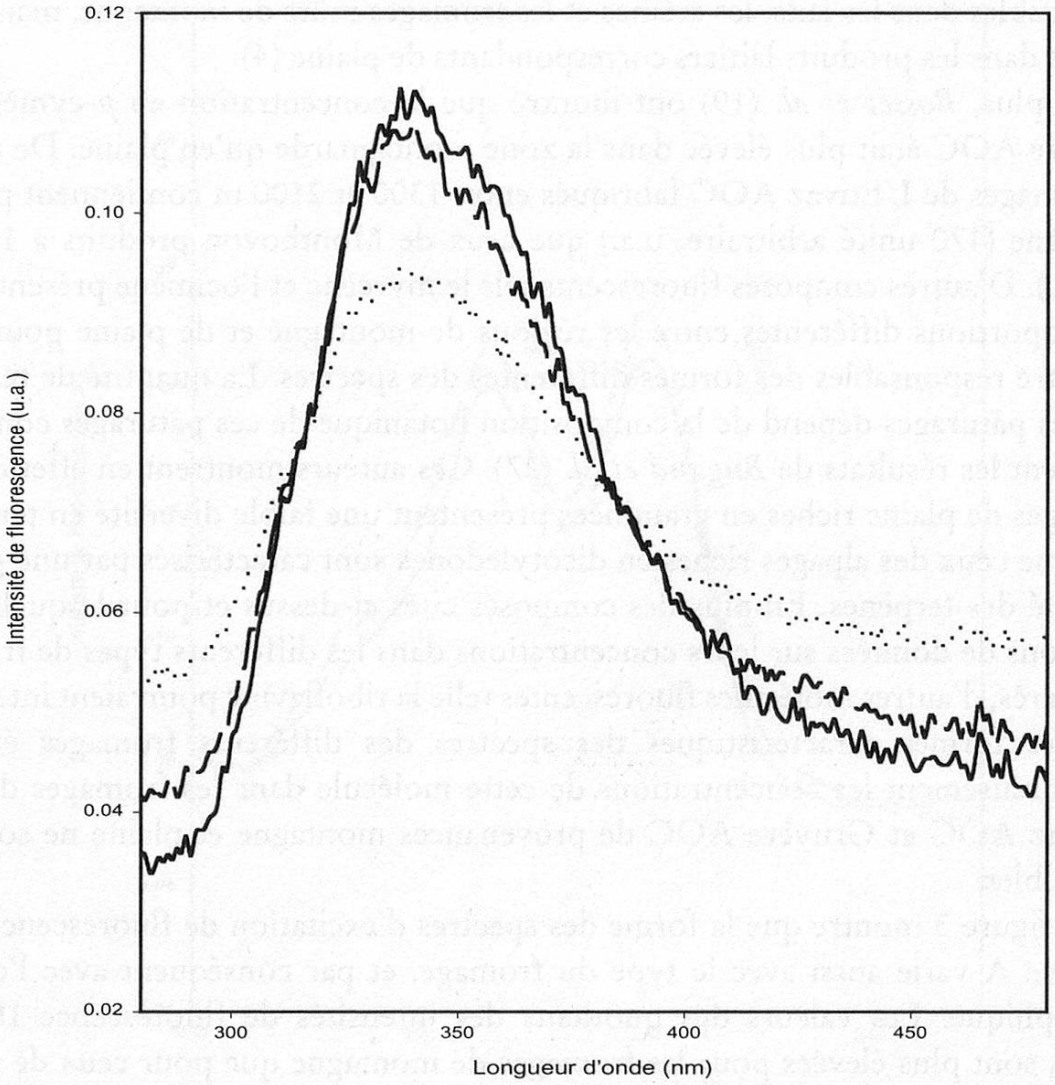

Figure 2 **Spectres de fluorescence des (AAA et AN) des échantillons de fromages**
··· Plaine, — Montagne, --- L'Etivaz

ristique. La fumée ambiante du local de fabrication et celle produite lors du chauffage du lait se dissolvent en effet partiellement dans ce dernier en l'enrichissant de nombreux nouveaux composants riches en doubles liaisons conjuguées tels que composés phénoliques et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (33, 34) qui permettent ainsi de distinguer les fromages de L'Etivaz AOC des Gruyère AOC, tout particulièrement de ceux de plaine où le lait est toujours chauffé à la vapeur vive. Ces dérivés phénoliques et ces HAP, très fortement fluorescents, peuvent donc contribuer de façon significative à la discrimination de ce groupe de fromages dans le cadre de la présente étude.

L'absence ou la présence d'acide gras linoléique conjugué parmi d'autres acides gras polyinsaturés et de terpènes, dont certains tel le *p*-cymène (19) sont potentiellement fluorescents, pourraient aussi contribuer aux différences d'allure des spectres

de fluorescence des fromages. Ces composants sont présents dans des proportions comparables dans les laits, les crèmes et les fromages mûrs de montagne, mais quasi absents dans les produits laitiers correspondants de plaine (4).

De plus, *Bosset et al.* (19) ont montré que la concentration en *p*-cymène des Gruyère AOC était plus élevée dans la zone montagnarde qu'en plaine. De même, les fromages de L'Etivaz AOC fabriqués entre 1300 et 2100 m contiennent plus de *p*-cymène (170 unité arbitraire, u.a.) que ceux de Montbovon produits à 1000 m (43 u.a.). D'autres composés fluorescents tels le myrcène et l'ocimène présents dans des proportions différentes entre les régions de montagne et de plaine pourraient aussi être responsables des formes différentes des spectres. La quantité de terpènes dans les pâturages dépend de la composition botanique de ces pâturages comme le suggèrent les résultats de *Bugaud et al.* (27). Ces auteurs montrent en effet que les pâturages de plaine riches en graminées présentent une faible diversité en terpènes, alors que ceux des alpages riches en dicotylédones sont caractérisés par une grande diversité des terpènes. En plus des composés cités ci-dessus et pour lesquels nous disposons de données sur leurs concentrations dans les différents types de fromage considérés, d'autres molécules fluorescentes telle la riboflavine pourraient intervenir dans les formes caractéristiques des spectres des différents fromages étudiés. Malheureusement les concentrations de cette molécule dans les fromages de type L'Etivaz AOC et Gruyère AOC de provenances montagne et plaine ne sont pas disponibles.

La figure 3 montre que la forme des spectres d'excitation de fluorescence de la vitamine A varie aussi avec le type du fromage, et par conséquent avec l'origine géographique. Les valeurs des quotients des intensités de fluorescence $IF_{322\,nm}/IF_{295\,nm}$ sont plus élevées pour les fromages de montagne que pour ceux de plaine. L'allure du spectre d'excitation de la vitamine A dépend de la viscosité de la phase solvante, ici les triglycérides, et des traitements thermiques appliqués lors de la fabrication des fromages. A nouveau, les technologies mises en œuvre pour la fabrication des fromages ainsi que leurs différences de composition chimique en acides gras (28) en fonction de leur provenance conduisent à des valeurs rhéologiques différentes. Une autre explication possible est à chercher dans les différences en teneur en acide linoléique conjugué (deux doubles liaisons conjuguées) susceptible d'émettre des photons dans la région spectrale de la vitamine A. Des travaux récents (29, 30) ont en effet montré que les laits d'alpage présentent des teneurs plus élevées en acide linoléique conjugué (1,50 g d'acides gras/100 g de matière grasse) que les laits de plaine (0,81 g d'acides gras/100 g de matière grasse). Cette constatation est d'ailleurs valable pour d'autres acides gras polyinsaturés du lait (31).

Résultats de l'AFD réalisée sur les spectres

Afin de déterminer le pouvoir discriminant des données de fluorescence, des AFD ont été réalisées sur les trois jeux de spectres (Trp, AAA et AN et vitamine A) enregistrés sur les 25 fromages. Avant d'effectuer cette analyse, trois groupes quali-

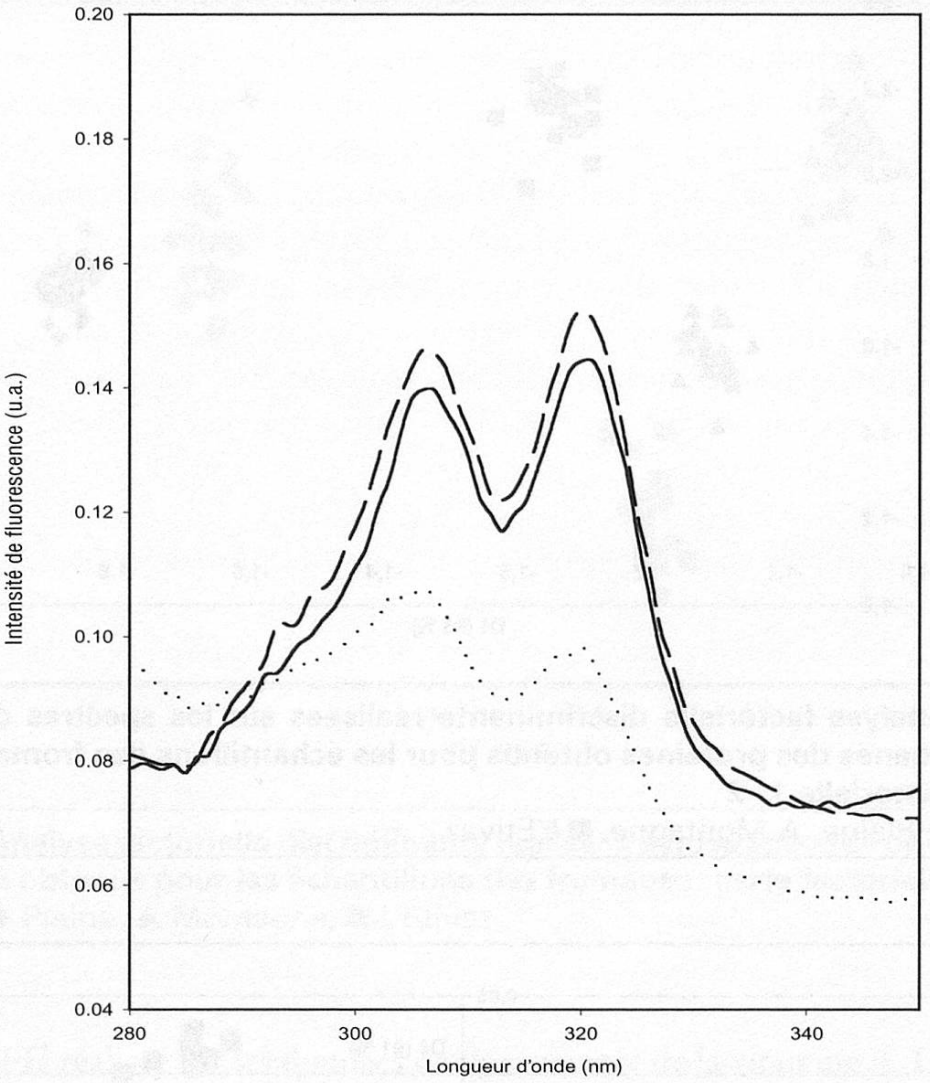

Figure 3 **Spectres de fluorescence de la vitamine A des échantillons de fromages**
··· Plaine, — Montagne, --- L'Etivaz

tatifs correspondant aux trois provenances de fromages ont été créés (plaine, montagne et L'Etivaz) pour chacune des trois sondes intrinsèques utilisées. Les résultats des AFD réalisées sur les spectres de fluorescence des tryptophanes des protéines (fig. 4), des acides nucléiques et acides aminés aromatiques (fig. 5) et de la vitamine A (fig. 6) sont présentés sous la forme de cartes factorielles 1–2.

La figure 5 présente les deux premiers facteurs discriminants résultant de l'AFD réalisée sur les spectres AAA et AN, qui prennent en compte respectivement 91 et 9 % de l'inertie totale. Alors que le premier facteur discriminant sépare les fromages Gruyère AOC de montagne et L'Etivaz AOC des fromages Gruyère AOC de plaine, le deuxième facteur discrimine les fromages Gruyère AOC de montagne des fromages L'Etivaz AOC. Des résultats similaires sont obtenus pour l'AFD réalisée sur les spectres des tryptophanes des protéines (fig. 4). La figure 6 présente les résul-

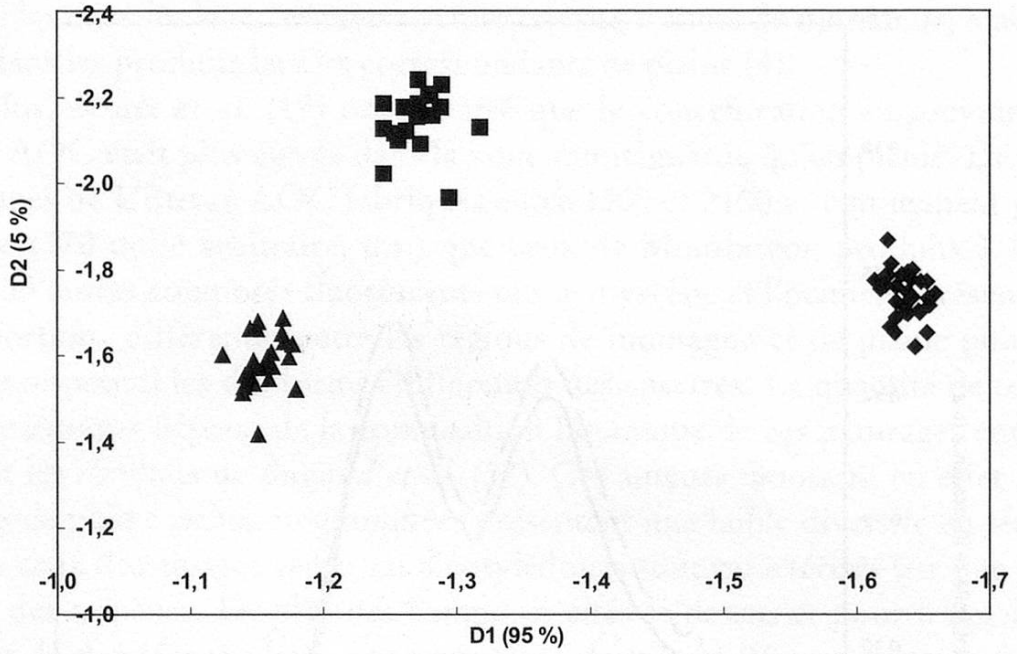

Figure 4 **Analyse factorielle discriminante réalisées sur les spectres des tryptophanes des protéines obtenus pour les échantillons des fromages: carte factorielle 1–2**
◆ Plaine, ▲ Montagne, ■ L'Etivaz

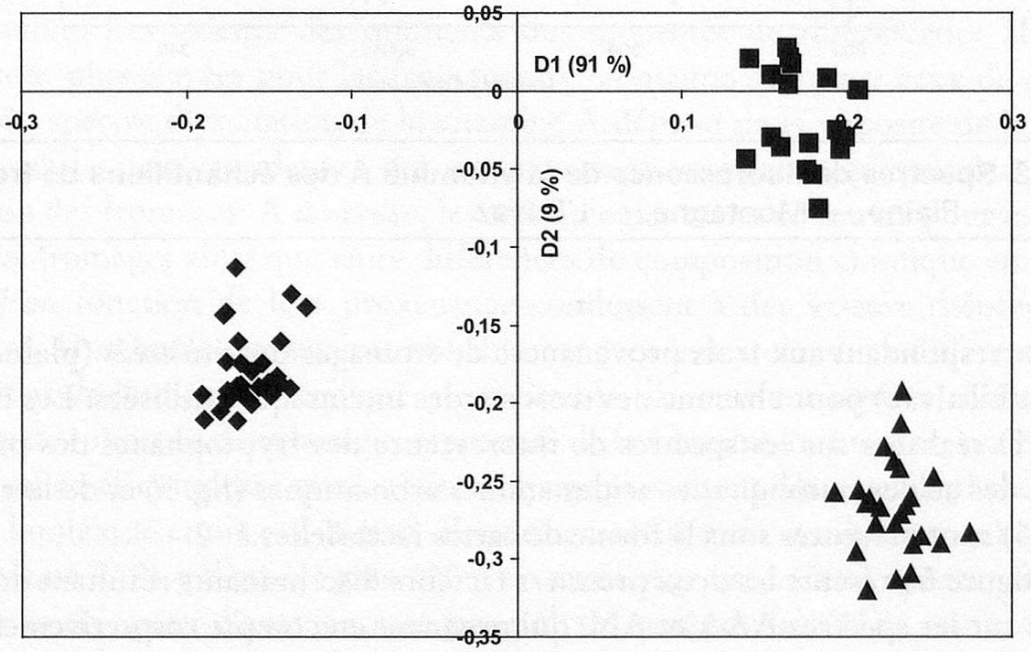

Figure 5 **Analyse factorielle discriminante réalisées sur les spectres des acides aminés aromatiques et acides nucléiques (AAA et AN) obtenus pour les échantillons des fromages: carte factorielle 1–2**
◆ Plaine, ▲ Montagne, ■ L'Etivaz

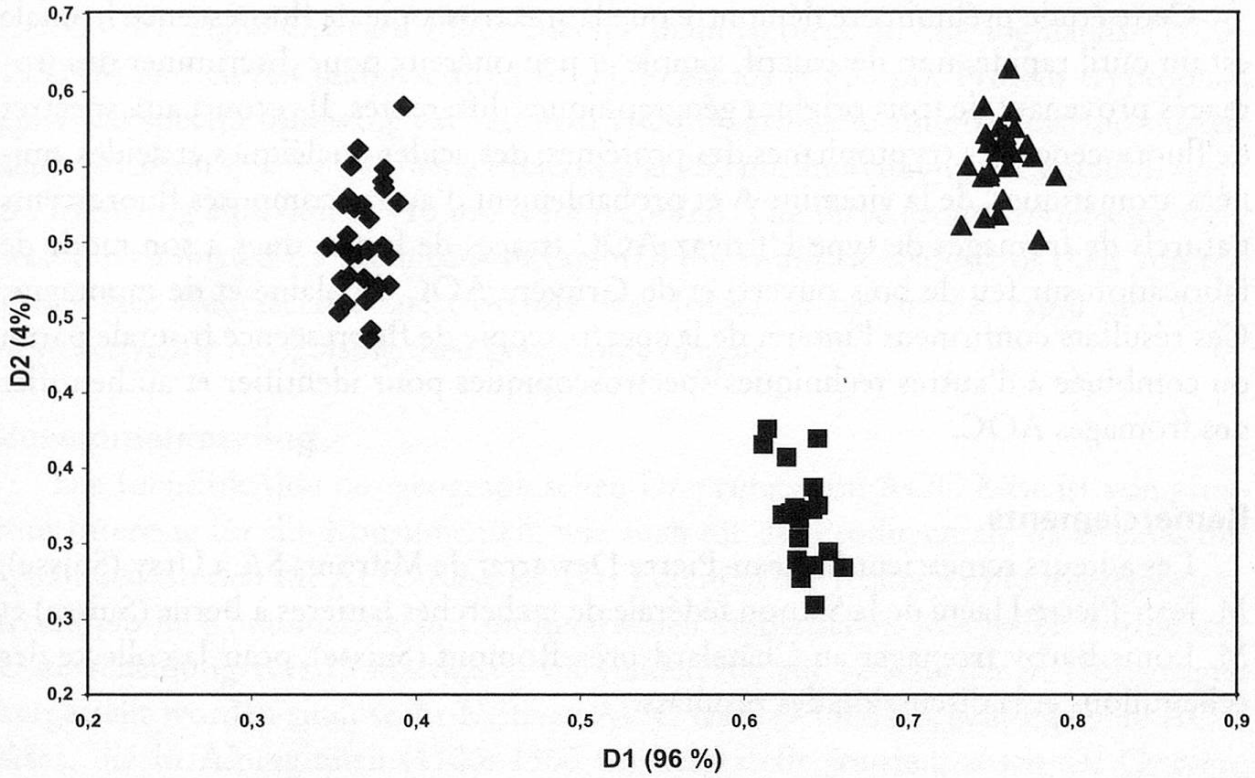

Figure 6 **Analyse factorielle discriminante réalisées sur les spectres de la vitamine A obtenus pour les échantillons des fromages: carte factorielle 1–2**
◆ Plaine, ▲ Montagne, ■ L'Etivaz

tats de l'AFD réalisée sur les données de fluorescence de la vitamine A. La carte factorielle obtenue est assez semblable à celles obtenues précédemment par l'analyse des spectres des tryptophanes des protéines et des AAA et AN. A nouveau les fromages des trois provenances sont nettement séparés.

Ces résultats sont en accord avec ceux déjà publiés (19, 32) qui ont mis en évidence des différences de texture et de flaveur entre les fromages issus des pâturages de montagne (1550–1850 m) et ceux issus de pâturages de la zone montagnarde (850–1100 m). Les différences de perception organoleptique de ces fromages ont été attribuées à de nombreux composés issus de la protéolyse primaire des fromages, mais aussi de la glycolyse et de la lipolyse. Ainsi la teneur en acides gras insaturés a une influence sur la viscosité de la matière grasse et donc sur l'allure du spectre de fluorescence de la vitamine A. Il en va de même de la protéolyse pour les groupes tryptophanes. A plus forte raison, l'AFD réalisée sur la combinaison des spectres de la fluorescence des tryptophanes des protéines, des AN et AAA et de la vitamine A permet de discriminer encore mieux les trois provenances de fromage (plaine, montagne et L'Etivaz) et montrent que 100 % des individus sont correctement attribués au groupe correspondant.

Conclusion

Cette étude préliminaire démontre que la spectroscopie de fluorescence frontale est un outil rapide, non destructif, simple et peu onéreux pour discriminer des fromages provenant de trois origines géographiques différentes. Il recourt aux spectres de fluorescence des tryptophanes des protéines, des acides nucléiques et acides aminées aromatiques, de la vitamine A et probablement d'autres composés fluorescents naturels de fromages de type L'Etivaz AOC (traces de fumée dues à son mode de fabrication sur feu de bois ouvert) et de Gruyère AOC de plaine et de montagne. Ces résultats confirment l'intérêt de la spectroscopie de fluorescence frontale parmi ou combinée à d'autres techniques spectroscopiques pour identifier et authentifier des fromages AOC.

Remerciements

Les auteurs remercient M. Jean-Pierre Dewarrat de Mifroma SA à Ursy (Suisse), M. Jean-Pierre Haeni de la Station fédérale de recherches laitières à Berne (Suisse) et M. Louis Barby fromager au Châtelard-près-Romont (Suisse), pour la collecte des échantillons et la discussion des résultats.

Résumé

L'identification de l'origine géographique de fromages AOC tel que le Gruyère est de grande importance tant pour les consommateurs que pour les producteurs puisqu'elle est l'un des critères de la qualité de ces produits. La spectroscopie de fluorescence frontale en combinaison avec des méthodes statistiques multidimensionnelles a été utilisée pour discriminer l'origine géographique de 25 fromages à pâte dure de type «Gruyère» fabriqués à des altitudes différentes: six L'Etivaz AOC (>1500 m), huit Gruyère AOC fabriqués en zone montagnarde (1100–1500 m) et onze fabriqués en plaine (<800 m). On a enregistré les spectres d'émission des tryptophanes des protéines après excitation à 290 nm ainsi que des acides aminés aromatiques et acides nucléiques après excitation à 250 nm d'une part, et les spectres d'excitation de la vitamine A après émission à 410 nm d'autre part. L'analyse des collections de spectres par analyse factorielle discriminante a permis de discriminer les trois groupes de fromage en fonction de leurs provenances géographiques. La spectroscopie de fluorescence frontale apparaît donc comme une technique simple, rapide et non destructive appropriée pour authentifier des tels fromages.

Summary "Geographic traceability of L'Etivaz PDO and Gruyère PDO cheese using their intrinsic front face fluorescence"

The identification of the geographic origin of Gruyère PDO cheese is of great interest for both cheese consumers and producers since it may provide determinant criteria for their quality. The potential of front face fluorescence spectroscopy in combination with multivariate statistical methods was investigated for discrimina-

ting 25 hard cheeses manufactured at different altitudes: six L'Etivaz PDO cheeses (>1500 m), eight Gruyère PDO cheeses manufactured in the highlands (1100–1500 m) and eleven manufactured in the lowlands (<800 m). Protein tryptophan emission spectra following excitation at 290 nm, aromatic amino acids and nucleic acids emission spectra following excitation at 250 nm and vitamin A excitation spectra following emission at 410 nm were recorded. The three groups of cheeses were well discriminated by the means of factorial discriminant analysis of their spectra. Front face fluorescence spectroscopy was found to be simple, rapid and non-destructive for recognising their geographic origins.

Zusammenfassung

Die Identifikation des geographischen Ursprungs von AOC Käse ist von grossem Interesse für die Konsumenten, wie auch für die Produzenten, da er eines der Qualitätskriterien für AOC Käse ist. Das Potential der frontalen Fluoreszenzspektroskopie in Kombination mit multivariablen statistischen Methoden wurde zur Unterscheidung von 25 Hartkäsen verwendet, die auf verschiedenen Höhenlagen hergestellt worden sind: sechs L'Etivaz AOC Käse (>1500 m), acht Gruyère AOC Käse, die in Alpregionen (1100–1500 m) hergestellt wurden, sowie elf Gruyère AOC Käse die im Flachland (<800 m) hergestellt worden sind. Es wurden Spektren aufgezeichnet von Tryptophan (Eiweiss) bei einer Wellenlänge von 290 nm, von Amino- und Nukleinsäuren bei 250 nm und von Vitamin A bei 410 nm. Die drei Käsegruppen konnten mittels faktorieller Diskriminierungsanalyse ihrer Spektren unterschieden werden. Frontale Fluoreszenzspektroskopie scheint somit eine einfache, schnelle und zerstörungsfreie Methode zur Abklärung des geographischen Ursprungs von Käse zu sein.

Key words

Gruyère cheese, L'Etivaz cheese, fluorescence, authentication, geographic origin

Bibliographie

1 *Mariaca R.G., Berger T., Gauch R., Imhof M., Jeangros B. and Bosset J.O.:* Occurrence of volatile mono- and sesquiterpenoids in highland and lowland plant species as possible precursors for flavour compounds in milk and dairy products. J. Agric. Food Chem. **45**, 4423–4434 (1997)

2 *Bugaud C., Bornard A., Hauwuy A., Martin B., Salmon J.C., Tessier L. et Buchin S.:* Relation entre la composition botanique de végétations de montagne et leur composition en composés volatils. Fourrages **162**, 141–155 (2000)

3 *Dumont J.P. and Adda J.:* Occurrence of sesquiterpenes in mountain cheese volatiles. J. Agric. Food Chem. **26**, 364–367 (1978)

4 *Viallon C., Verdier-Metz I., Denoyer C., Pradel P., Coulon J.B. and Berdagué J.L.:* Desorbed terpenes and sesquiterpenes from forages and cheeses. J. Dairy Res. **66**, 319–326 (1999)

5 *Masson C., Rousseaux P. et Decaen C.:* Variations géographiques et saisonnières de la qualité du fromage de Comté. Lait **61**, 31–48 (1981)

6 *Chamba J.F., Delacroix-Buchet A., Berdagué J.L. et Clement J.F.:* Une approche globale de la caractérisation des fromages à l'exemple du fromage de Beaufort. Sci. Alim. **14**, 581–590 (1994)
7 *Bosset J.O., Bütikofer U., Gauch R. et Sieber R.:* Caractérisation de fromages d'alpages subalpains suisses, mise en évidence par GC-MS de terpènes et d'hydrocarbures aliphatiques lors de l'analyse par «Purge and Trap» des arômes volatils de ces fromages. Schweiz. Milchw. Forsch. **23**, 37–41 (1994)
8 *Bugaud C., Buchin S., Hauwuy A. and Coulon J.B.:* Relationships between flavour and chemical composition of Abondance cheese derived from different types of pastures. Lait **81**, 757–773 (2001)
9 *Dufour E., Mazerolles G., Devaux M.F., Duboz G., Duployer M.H. and Mouhous Riou N.:* Phase transition of triglycerides during semi-hard cheese ripening. Int. Dairy J. **10**, 81–93 (2000)
10 *Herbert S.:* Caractérisation de la structure moléculaire et microscopique de fromages à pâte molle. Analyse multivariée des données structurales en relation avec la texture. Thèse, Ecole Doctorale Chimie Biologie de l'Université de Nantes, France (1999)
11 *Herbert S., Mouhous Riou N., Devaux M.F., Riaublanc A., Bouchet B., Gallant J.D. and Dufour E.:* Monitoring the identity and the structure of soft cheeses by fluorescence spectroscopy. Lait, **80**, 621–634 (2000)
12 *Matarella N.L. and Richarson T.:* Physico-chemical and functional properties of positively charged derivatives of β-lactoglobuline. J. Agric. Food Chem. **31**, 972–978 (1983)
13 *Parker C.A.:* Apparatus and experimental methods. In: Parker C.A., (editor), Photoluminescence of solutions with applications to photochemistry and analytical chemistry 128–302. Elsevier Amsterdam, The Netherlands (1968)
14 *Dufour E. and Riaublanc A.:* Potentiality of spectroscopic methods for the characterisation of dairy products, I. Front-face fluorescence study of raw, heated and homogenised milks. Lait **77**, 657–670 (1997)
15 *Genot C., Tonetti F., Montenay-Garestier T., Marion D. and Drapon R.:* Front-face fluorescence applied to structural studies of proteins and lipid-protein interactions of visco-elastic food products, 2 Application to wheat gluten. Sci. Alim. **12**, 687–704 (1992)
16 *Dufour E., Lopez C., Riaublanc A. et Mouhous Riou N.:* La spectroscopie de fluorescence frontale, une approche non-invasive de la structure et des interactions entre les constituants des aliments. Agoral **10**, 209–215 (1998)
17 *Lebecque A., Laguet A., Devaux M.F. and Dufour E.:* Delineation of the texture of Salers cheese by sensory analysis and physical methods. Lait **81**, 609–623 (2001)
18 *Lopez C. and Dufour E.:* The composition of the milk fat globule surface alters the structural characteristics of the coagulum. J. Colloid Interface Sci. **233**, 241–249 (2001)
19 *Bosset J.O., Berger T., Bühler-Moor U., Bütikofer U., Collomb M., Dafflon O., Gauch R., Jeangros B., Lavanchy P., Mariaca R., Scehovic J., Sieber R. and Troxler J.:* Comparison of some highland and lowland Gruyère-type cheese of Switzerland: a study of their potential PDO/AOC/AOP characteristics. In: Amadò R. and Battaglia R. (eds.), Authenticity and adulteration of food – The analytical approach. Proceedings of the Symposium Euro Food Chem IX (FECS-Event No. 220), Vol. 2, 395–400, Swiss Society of Food and Environmental Chemistry, Druckerei Sailer, Winterthur (1997)
20 *Bosset J.O., Jeangros B., Berger Th., Bütikofer U., Collomb M., Gauch R., Lavanchy P., Scehovic J., Troxler J., Conod D. et Sieber R.:* Comparaison de fromages à pâte dure de type Gruyère produits en régions de montagne et de plaine. Rev. Suisse Agric. **31**, 17–22 (1999)
21 *Collomb M., Bütikofer U., Sieber R., Jeangros B. and Bosset J.O.:* Correlation between fatty acids in cow's milk fat produced in the lowlands, mountains and highlands of Switzerland and botanical composition of the fodder. Int. Dairy J. **12**, 661–666 (2002)

22 *Scehovic J., Jeangros B., Troxler J. et Bosset J.O.:* Effets de la composition botanique des herbages pâturés sur quelques composants des fromages de type L'Etivaz ou Gruyère. Rev. Suisse Agric. **30**, 167–171 (1998)
23 *Jeangros B., Scehovic J., Troxler J., Bachmann H.J. et Bosset J.O.:* Comparaison de caractéristiques botaniques et chimiques d'herbages pâturés en plaine et en montagne. Fourrages **159**, 277–292 (1999)
24 *Jeangros B., Scehovic J., Troxler J. et Bosset J.O.:* La composition de l'herbe des pâturages de montagne est-elle différente de celle des prairies de plaine? Rev. Suisse Agric. **32**, 63–68 (2000)
25 *Leblanc L. and Dufour E.:* Monitoring the identity of bacteria using their intrinsic fluorescence. FEMS Microbiol. Lett. **211**, 147–153 (2002)
26 *Bertrand D. and Scotter C.N.G.:* Application of multivariate analyses to NIR spectra of gelatinized starch. Appl. Spectroscopy **46**, 1420–1425 (1992)
27 *Bugaud C., Buchin S., Noël Y., Tessier L., Pochet S., Martin B. and Chamba J.F.:* Relationships between Abondance cheese texture and that of milk produced by cows grazing different types of pastures. Lait **81**, 593–607 (2001)
28 *Collomb M., Bütikofer U., Spahni M., Jeangros B. et Bosset J.O.:* Composition en acides gras et en glycérides de la matière grasse du lait de vache en zones de montagne et de plaine. Sci. Alim. **19**, 97–110, (1999)
29 *Chilliard Y., Ferlay A., Mansbridge R.M. and Doreau M.:* Ruminant milk fat plasticity, nutritional control of saturated, polyunsaturated, trans and conjugated fatty acids. Ann. Zootech. **49**, 181–205 (2000)
30 *Collomb M., Bütikofer U., Sieber R., Bosset J.O. and Jeangros B.:* Conjugated linoleic acid composition of cow's milk fat produced in lowlands and highlands. J. Dairy Res. **68**, 519–523 (2002)
31 *Collomb M., Bütikofer U., Sieber R., Jeangros B. and Bosset J.O.:* Composition of fatty acids in cow's milk fat produced in the lowlands, mountains and highlands of Switzerland using high-resolution gas chromatography. Int. Dairy J. **12**, 661–666 (2002)
32 *Buchin S., Martin B., Dupont D., Bornard A. and Achilleos C.:* Influence of the composition of alpine highland pasture on the chemical, rheological and sensory properties of cheese. J. Dairy Res. **66**, 579–588 (1999)
33 *Bosset J.O., Bütikofer U., Dafflon O., Koch H., Scheurer L. et Sieber R.:* Teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques de fromages avec et sans goût de fumée. Sci. Aliments **18**, 347–359 (1998)
34 *Dafflon O., Gobet H., Koch H. et Bosset J.O.:* Le dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le poisson, les produits carnés et le fromage par chromatographie liquide à haute performance. Trav. chim. aliment. hyg. **86**, 534–555 (1995)

Adresse du correspondent: Éric Dufour, UR Typicité des produits alimentaires, ENITA de Clermont Ferrand, site de Marmilhat, F-63370 LEMPDES, dufour@enitac.fr