

L'olfactométrie

NICOLATO Tommaso, tnicolato@labexcell.com
 RENOUF Vincent, vrenouf@labexcell.com
 CAUCHY Julie, julie.cauchy@etu.umontpellier.fr

1- Présentation de la méthode

Comme son nom l'indique, l'analyse olfactométrique consiste en l'analyse d'échantillons par le nez. Elle est généralement couplée à l'analyse GC-MS afin d'associer des molécules aux odeurs perçues.

Après injection de l'échantillon, les composés sont séparés sur une colonne de chromatographie. Une partie des composés arrive jusqu'à la masse, l'autre au niveau d'un port olfactif selon un ratio déterminé par l'opérateur. Les molécules sont transportées jusqu'au port olfactif grâce à un flux de gaz inerte humidifié. Grâce à une télécommande, l'opérateur peut indiquer les temps auxquels il perçoit une odeur, estimer son intensité sur une échelle de 1 à 4, tout en lui attribuant des descripteurs. Cela permet ensuite de créer un olfactogramme rendant compte de toutes les zones odorantes avec les descripteurs correspondants. Les composés arrivent simultanément au niveau du port olfactif et au niveau de la masse : ainsi, en superposant l'olfactogramme au chromatogramme, cela permet de pouvoir associer une molécule à un descripteur. Pour confirmer la présence d'une molécule, il faut qu'elle soit identifiée avec un score de similarité avec la base de données NIST20 assez élevé (au moins 70%), et qu'il y ait une cohérence entre les descripteurs qui lui sont associés dans la littérature et ceux donnés par l'opérateur.

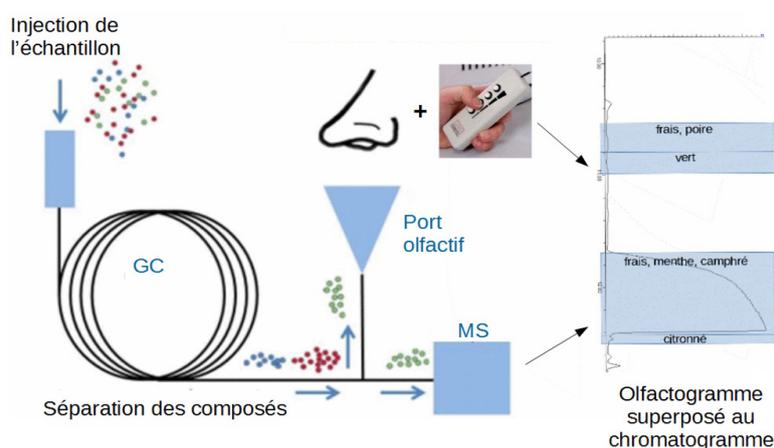


Figure 1 : Schéma illustrant le principe de l'analyse GC-MS-O

L'intérêt de cette technique est de pouvoir détecter des molécules odorantes qui n'auraient pas été détectées par la masse. En effet, le nez est un détecteur sensible, d'autant plus lorsque l'opérateur a effectué un entraînement préalable. Une molécule avec un faible seuil de perception pourra ainsi être perçue même si elle est présente en petite quantité.

2- Applications de l'olfactométrie

L'olfactométrie permet de pouvoir établir le profil aromatique d'un échantillon, on peut alors déterminer quels sont les composés ayant le plus d'influence sur les propriétés organoleptiques de celui-ci et voir quels sont les descripteurs qui sont majoritairement donnés au cours de la séquence. Cela peut être intéressant lorsqu'on cherche à comparer le profil de deux échantillons. Ceux-ci sont analysés en GC-MS-O dans les mêmes conditions. Les olfactogrammes sont ensuite comparés et les zones odorantes, associées à des molécules. Nous avons appliqué ceci à deux échantillons d'eau florale par exemple et les screenings ont mis en évidence des odeurs plutôt lourdes pour l'un, et davantage de molécules terpéniques pour l'autre.

La méthode Osme permet d'établir un screening plus complet car elle prend en compte l'intensité avec laquelle est perçue une odeur, pas seulement le fait qu'elle soit perçue ou non. Cela donne davantage d'informations sur l'influence qu'a un composé sur le profil aromatique d'un échantillon. Il s'agit d'une technique nécessitant de l'entraînement et de la concentration mais elle a l'avantage d'être rapide et plus parlante qu'un screening classique. Il est important de préciser que l'intensité attribuée à une odeur est subjective, cette méthode d'analyse permet seulement de donner une idée des composés d'influence majeure sur un arôme.

Une autre méthode, plus précise mais nécessitant aussi plus de temps, peut être mise en œuvre. Il s'agit de l'Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA). Un même vin est senti en olfactométrie à des dilutions différentes. Les molécules senties aux plus grandes dilutions sont celles impactant le plus le profil aromatique du vin. L'application de l'AEDA sur un vin rouge a révélé la contribution majeure de notes fruitées, rappelant l'ananas et la noix de coco ainsi que des notes fumées, boisées sur le goût de cet échantillon.

Une seconde application possible est la détection de défauts. En effet, l'analyse olfactométrique est une méthode de choix concernant la détection de défauts organoleptiques dans un échantillon. Elle peut être appliquée à ceux produits naturellement dans le vin mais aussi à ceux dus à une contamination. La comparaison avec un témoin non contaminé permet ensuite de mettre en évidence certains composés odorants, illustrant alors la différence existante entre les profils aromatiques. Le travail d'identification des composés peut ainsi être axé sur ceux contenus seulement dans l'échantillon d'intérêt. Un screening de l'échantillon est effectué en se concentrant principalement sur les odeurs moins agréables telles que les odeurs de bouchon, de moisi, ou de terre. Nous avons étudié le cas d'un vin chardonnay a priori bouchonné pour lequel les analyses de dosage n'indiquaient la présence d'aucune molécule coupable d'un tel défaut. En olfactométrie, une odeur de bouchon a effectivement été détectée pour ce vin, tandis qu'elle n'a pas été perçue pour le chardonnay témoin. Il est probable qu'une molécule chlorée en soit à l'origine mais la détection par la masse étant trop faible, aucune molécule n'a pu être identifiée avec certitude.

Il est important de noter que l'analyse olfactométrique est une analyse qualitative : les composés odorants peuvent être identifiés et une certaine intensité peut leur être attribuée mais ils ne sont pas dosés. Aussi ce n'est pas parce qu'une molécule donne un pic abondant sur le chromatogramme que l'odeur perçue est forcément intense, cela dépend tout d'abord de si la molécule est odorante mais également de son seuil de perception. Inversement, une molécule donnant un pic peu abondant peut être sentie avec une haute intensité.

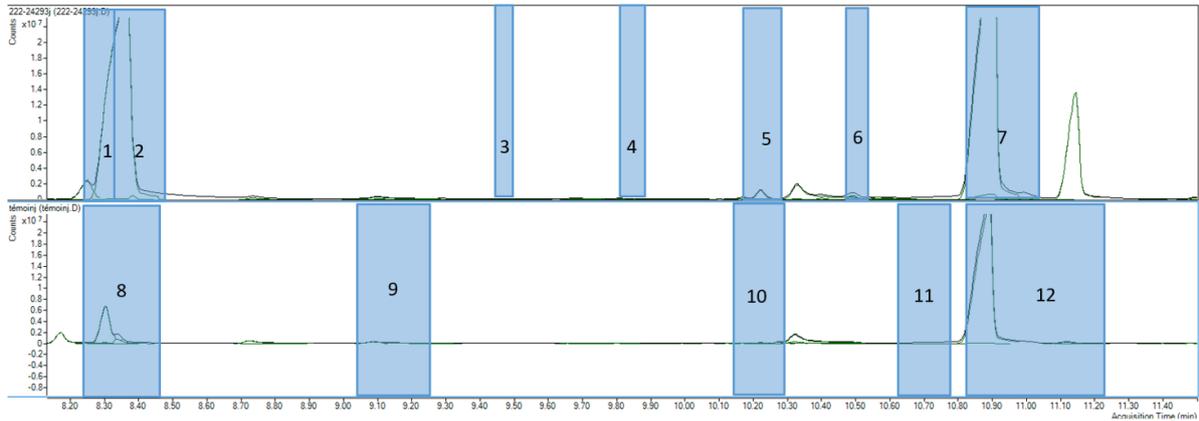
Le rapport d'essai ci-dessous illustre un cas concret d'utilisation de l'olfactométrie.

Le client constate un défaut jugé « moisi » dans l'échantillon. Les composés normalement responsables de ce type de défaut dans le vin ont été analysés (HAHP, GMT...), avec des résultats négatifs. Une approche non ciblée en olfactométrie a donc été mise en place, pour essayer de détecter la source de cette odeur.

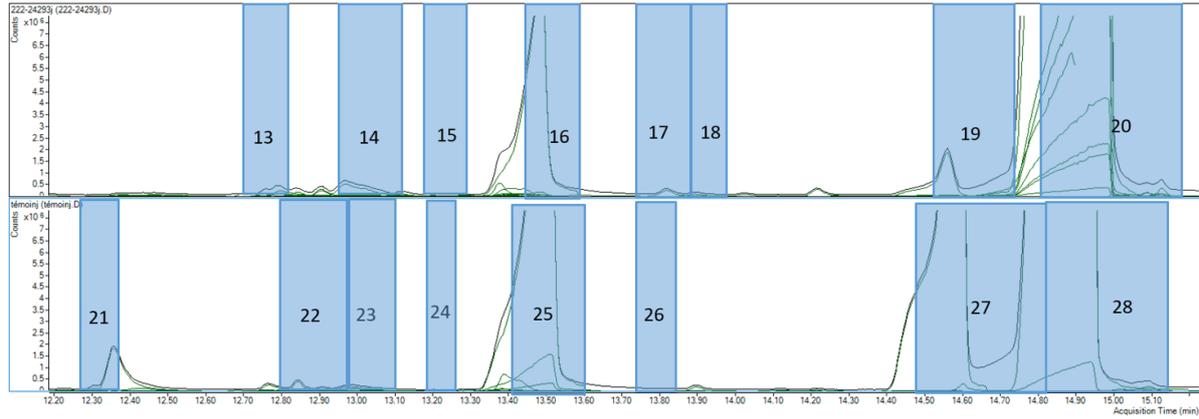
Afin d'identifier la molécule responsable du défaut perçu parmi les centaines de molécules odorantes du vin, l'olfactogramme de l'échantillon (en haut) a été comparé avec un vin Chardonnay témoin ne présentant pas des défauts (bas).

L'olfactogramme a été fractionné en deux parties pour améliorer la lisibilité du rapport. La partie deux suit en ordre chronologique la partie 1. Des nombreuses autres molécules odorantes, mais avec des arômes positifs ont été écartées du rapport, car elles ne sont pas pertinentes dans le contexte de cette étude.

1)



2)



Molécules communes à l'échantillon et au témoin

Numéro		Nom de la molécule	Odeur perçue	Corrélation avec la littérature
1	8	Hexanol	Mauvaise odeur, pourri, gras, fruité	Éthéré, fruité, alcool
2		Acétate d'isoamyle	Fruité, banane	Doux, fruité, banane
5 ; 10		Acétaldéhyde ethyl amyl acetal	Fruité	Pas d'odeur pré-enregistrée
7 ; 12		Hexanoate d'éthyle	Fruit exotique, sucré, ananas	Fruité, gras, ananas
14 ; 23		Linalol	Floral, rose, citronné	Agrume, floral, bois de rose
15 ; 24		Trans rose oxide	Floral, rose	Floral
16 ; 25		Alcool phényléthylique	Rose, miel	Rose, floral, rose séchée, miel
17 ; 26		Iso Octyl Acetate	Frais, floral	Doux, fruité, framboise
19 ; 27		Diethyl succinate	Gras, moisi, mauvaise odeur	Fruit, pomme cuite, ylang
20 ; 28		Octanoate d'éthyle	Pourri, fromage	Gras, fruité, fermenté

Molécules présentes seulement dans l'échantillon

Numéro	Nom de la molécule	Odeur perçue	Corrélation avec la littérature
3	Methoxyphenyl oxime	Vieux, mauvaise odeur	Pas d'odeur pré-enregistrée
4	1,1-diethoxy-3-methylbutane	Vert	Fruité, gras
6	Propanal	Mauvaise odeur	Terreux, âcre, alcool
13	Heptanoate d'éthyle	Vieux, moisi	Fruité, rhum, cognac
18	Hexanoate d'isobutyle	Vert, plastique	Fruité, vert, aigre
19	2-chloroethyl benzoate	Bouchon, liège	Pas d'odeur pré-enregistrée

3- *Interprétations et conclusions du laboratoire*

Deux zones de l'olfactogramme semblent contenir des molécules avec des odeurs proches du descripteur moisi, identifiées avec les numéros 3 et 19 sur l'échantillon.

La molécule identifiée en zone 3 (Methoxyphenyl oxime) ne semble pas pouvoir être responsable de ce type d'arome, à cause de sa nature chimique. Cependant cette molécule a déjà été retrouvée dans des produits alimentaires, en particulier dans du lait UHT. (Dursun et al., 2016) . Cette molécule semble pouvoir être générée lors de traitement avec haute température, ce qui semble peut probable dans le cas du vin analysé.

La molécule identifiée en zone 19 pourrait être le 2-chloroethyl benzoate, mais le % d'appariement avec les bibliothèques des spectres de fragmentation disponibles ne nous permet pas d'en être certains. La présence d'un anneau benzénique sur la molécule et le fait qu'elle soit halogénée avec un atome de chlore (comme c'est le cas du TCA), pourrait être compatible avec une odeur de moisi.

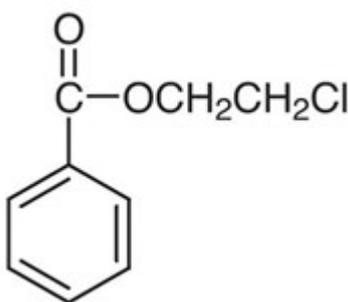


Figure 2 : 2-Chloroethyl benzoate

Grâce à l'approche en olfactométrie une hypothèse d'implication d'un composé a été formulée. Son origine a par la suite été étudiée à la cave.