ÉTUDE SUR L'ARÔME DES VINS DOUX NATURELS NON MUSCATÉS

1ère PARTIE : ANALYSE QUALITATIVE DE L'ARÔME DES BANYULS ET RIVESALTES AU COURS DE LEUR VIEILLISSEMENT

STUDY ON SWEET NATURAL NON MUSCAT WINE AROMA

1rst PART : QUALITATIVE ANALYSIS OF SWEET NATURAL WINES AROMA FOUND DURING AGEING

Isabelle CUTZACH*, P. CHATONNET** et D. DUBOURDIEU***

*chargée de recherches par le Groupement Interproducteurs Collioure-Banyuls, GICB(1), (66650 Banyuls/mer, France) à la Faculté d'Œnologie de Bordeaux ;
**chargé de recherches par la tonnellerie Seguin-Moreau S.A. (16603 Cognac, France) à la Faculté d'Œnologie de Bordeaux ;
***Faculté d'Œnologie, Université Victor Segalen Bordeaux II, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

Résumé : Ce travail est consacré à l'étude des composés volatils responsables de l'arôme typique des vins doux naturels, produits à partir de cépages non muscatés, après vieillissement. L'analyse sensorielle descriptive et les techniques modernes d'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à différents modes de détection (détection olfactométrique, spectrométrie de masse, spectrométrie infra-rouge), sont utilisées pour étudier les relations existant entre les descripteurs consensuels de l'arôme et les substances volatiles identifiables dans ces vins.

Abstract : This work is dedicated to the study of volatile compounds responsible for typical aroma of sweet natural wines, from non Muscat varieties, after ageing. The descriptive sensorial analysis and the modern technics of gas chromatography analysis combined with different detection modes (olfactory detection, and both mass and infrared spectrometry) are used for studying the relationships between the consensual descriptors of the aroma and the volatile substances identified in these wines. The relationships between the data (coming from the descriptive tasting and the volatile compounds and sweet-smelling) are studied thanks to correspondences factorial analysis and principal components analysis. Many substances take part in the characteristic odour of the natural sweet wines after ageing.

Several volatile odorous compounds identified by the combination of gas chromatography with olfactory detection and mass spectrometry are signaled for the first time in sweet natural wines in this work. However, many of these substances were known in the aroma of several sweet products. Furaneol is always associated with « honey » aroma. Cyclotene (2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one), maltol (3-hydroxy-2-methyl-4(*H*)-pyran-4-one), dihydromaltol (2,3-dihydro-5-hydroxy-6-methyl-4(*H*)-pyran-4-one), hydroxymaltol (3,5-dihydroxy-2-methyl-4(*H*)-pyran-4-one) and DDMP (2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(*H*)-pyran-4-one), already known for taking part in « toasty» aroma of heated wood, have been identified in old sweet natural wines extracts, which had never been conserved in a wood barrel.

Homofuraneol (5(or 2)-ethyl-2(or 5)-methyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone), characterised by « caramel » aroma, is found only in young red sweet natural wines. Sotolon (3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5*H*)-furanone) seems to be characteristic of white sweet natural wines. The 5-ethoxymethylfurfural, characterised by a « white bread » aroma with « sharp » and « fruity » shades, have already been found in old red wines. The γ-octalactone and γ-nonalactone, characterised by a strong fruity odour of « coconut », « peach » and « almond », are always associated with the « dried-fruits » characteristic aroma of white and rather old sweet natural wines. Pantolactone (3,3-dimethyl-2-hydroxy-γ-butyrolactone) is a quantitatively major compounds in old sweet natural wines, associated in principal component analysis with « plum » aroma in the oldest sweet natural wines. The results enable to know better the volatile compounds which are able to produce ageing aromas characteristic of sweet natural wines. These products are always rich in sugar and grown up in a more or less oxidising environment. Logically, many of the compounds identified in this work (pyranones, furanones and derived esters) seem to be linked with chemical like Maillard reactions between sugars and amino-acids. Others compounds (sotolon and γ-lactones) need oxidising phenomena to increase during the ageing of the wines.

Mots-clés : vins doux naturels, arômes, vieilissement, CPG/DO, CPG/SM, analyse factorielle des correspondances, analyse en composantes principales

Key words : sweet natural wines, aroma, ageing, CG/OD, GC/MS, correspondences factorial analysis, principal components analysis

(1) en collaboration avec le comité interprofessionnel des vins doux naturels, CIVDN, 66300 Tresserre (France)

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°2,99-110
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

INTRODUCTION

Les vins doux naturels (V.D.N) sont des produits traditionnels du vignoble des Pyrénées-Orientales, département situé dans le Sud de la France près de la frontière espagnole. La dénomination Appellation d'Origine Contrôlée « Vin Doux Naturel » impose une vinification particulière. Ces vins doivent être élaborés à partir des cépages Grenache noir, Grenache blanc, Grenache gris, Macabeu, Muscat et Malvoisie. Le moût contenant au minimum 252 grammes de sucre par litre est muté à l'alcool éthylique avec un volume représentant 5 à 10 p. cent de celui du moût mis en œuvre. Dans les appellations Banyuls et Maury, le mutage est réalisé sur vendange éraflée pendant la macération, d'une durée de 10 à 15 jours. On obtient ainsi des vins beaucoup plus riches en arômes, en tanins et en matières colorantes. Dans l'appellation Rivesaltes, le mutage est réalisé sur jus de coule après quelques jours de cuvaison.

Les Rivesaltes, Maury et Banyuls n'atteignent leur plénitude qu'après une période d'élevage de plusieurs années, temps indispensable à l'épanouissement de leur arôme caractéristique. La plupart des vins vieillissent plusieurs années en milieu oxydant, dans des récipients en vidange qui sont souvent en bois de chêne relativement âgé. Une fois en bouteilles, les vins évoluent alors en milieu réducteur et développent des arômes plus complexes, rappelant à la fois les « fruits secs », la « vanille », le « café », le « miel » et le « sucre brûlé » (TORRES *et al.*, 1991). Hormis CORDONNIER (1956) qui a montré l'influence des terpénols dans l'arôme caractéristique des cépages muscats, les études concernant l'arôme particulier des vins de Rivesaltes, Maury et Banyuls, dans lesquels n'entrent pas ces variétés, sont à notre connaissance quasi inexistantes.

Dans ce premier article, le travail est consacré à l'étude des composés volatils responsables de l'arôme typique des vins doux naturels, produits à partir de cépages non muscatés, après vieillissement. L'analyse sensorielle descriptive et les techniques modernes d'analyse par chromatographie en phase gazeuse, couplée à différents modes de détection, sont utilisées pour étudier les relations existant entre les descripteurs de l'arôme etles substances volatiles des vins.

Un second article sera consacré au dosage et à la détermination des seuils de perception des molécules responsables.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I - ORIGINE DES VINS DOUX NATURELS

Les Banyuls grands crus 1988, 1981 et 1968 sont élaborés à partir de 90 p. cent de Grenache noir et de 10 p. cent d'un mélange de Carignan, Mourvèdre, Syrah et plus rarement de Malvoisie. Les moûts contiennent entre 250 et 300 grammes de sucre par litre. Après foulage et éraflage, le moût fermente au contact des pellicules. Le mutage sur marc, réservé auparavant aux seules grandes cuvées, s'est généralisé à partir de 1985 à tous les Banyuls. Le temps de macération qui suit le mutage est passé de trois à deux semaines depuis 1989. Le Banyuls doit vieillir obligatoirement au moins trente mois sous bois. Les vins passent d'abord un an en cuve ciment, puis sont mis en foudres (1 500 à 5 000 l) avant les vendanges suivantes. Ils restent ensuite quatre ans en demi-muids (660 l) puis sont à nouveau placés en foudres avant l'assemblage. Les Rivesaltes blancs, 1993, 1986, 1983, 1974 et 1973, étudiés dans ce travail sont élaborés à partir de Grenache blanc, de Grenache gris et de Macabeu. Les Rivesaltes rouges 1995 et 1983 sont issus de Grenache noir. Le mutage est réalisé après quelques jours de fermentation sur vin écoulé. Après quelques années en cuve ciment, les vins sont vieillis, au moins cinq ans dans de vieilles barriques (225 l) en bois de chêne.

II - ANALYSE SENSORIELLE

Les vins étudiés sont soumis à l'analyse sensorielle par un jury de treize professionnels sensibilisés à la dégustation des vins doux naturels et à la description de leur typicité aromatique selon la méthode décrite par TORRES (1991). Les descripteurs sensoriels ont été sélectionnés selon la fréquence de citation par le panel. Les descripteurs jugés similaires par ces auteurs (TORRES, 1991) sont regroupés dans les familles de descripteurs consensuels qui sont utilisés dans ce travail (tableau I). On demande aux dégustateurs de noter pour chaque vin les différents descripteurs caractérisant l'arôme (olfaction et rétro-olfaction). Cette dégustation, réalisée en février 1995 à la station viti-vinicole de Tresserre, a porté sur 13 produits, chacun représentant un type bien défini (tableau II).

III - ANALYSES CHIMIQUES

1) Extraction des vins doux naturels

A partir de 100 ml de vin, on procède à trois extractions successives par 20, 10 et 5 ml de dichlorométhane (agitation magnétique pendant 5 min. à 700 rpm).

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

TABLEAU I
Descripteurs des arômes rencontrés dans les vins doux naturels à la dégustation
(d'après TORRES et SEGUIN, 1991)

Table I - Aroma descritors identified in the natural sweet wines by the tasting

	Descripteurs consensuels	Arômes associés
1	Sucre-brûlé	Caramel et grillé
2	Fruits cuits	Confiture d'abricot, compote de pomme, poire cuite, rhubarbe et orange confite
3	Fruits secs	Figue, raisin, abricot et noix
4	Pruneau	
5	Miel	Cire d'abeille
6	Cacao	
7	Fleurie	Fleurs d'amandier, d'aubépine
8	Fruité	Pêche blanche, abricot frais
9	Rancio	Noix rance
10	Fruits rouges	
11	Café	

TABLEAU II
Identification des différents vins doux naturels soumis à l'analyse descriptive de leur arôme

Table II - Identification of the natural sweet wines used for the descriptive analysis of their aroma

Appelation	Commune	Millésime
Rivesaltes blanc	Terrats	1993 (a)
	Terrats	1986 (a)
	Terrats	1974 (a)
	Baixas	1993
	Baixas	1989
	Baixas	1973
Rivesaltes rouge	Rivesaltes	1995 (a)
	Baixas 1	1995
	Baixas 2	1995
	Baixas	1983
Banyuls rouge	Banyuls	1988 (a)
	Banyuls	1981 (a)
	Banyuls	1968 (a)

Les échantillons notés (a) ont été retenus comme très représentatifs et choisis pour les analyses ultérieures.

Les phases organiques sont décantées et réunies pour être séchées sur sulfate de sodium anhydre, puis concentrées à froid sous flux d'azote à 500 µl. On a pu vérifier sur des mouillettes de papier de cellulose que les extraits organiques présentent les nuances aromatiques caractéristiques des vins, en particulier les notes comme la « figue » et le « sucre brûlé » pour les vieux vins doux naturels.

2) Couplage chromatographie en phase gazeuse-détection olfactive

Les extraits obtenus sont analysés par couplage chromatographie en phase gazeuse-détection olfactive (CPG-DO). On injecte 3 µl en mode splitless (rapport de division = 70, temps de fermeture : 30 s, température de l'injecteur : 230°C) sur une colonne capillaire imprégnée de polyéthylène-glycol (Carbowax 20M, 50 m x 0,25 mm ; 0,25 µ ; BP-20™, SGE) ou de polyméthylsiloxanes (CPSil 5 CB™, 50 m x 0,25 mm ; 0,25 µ ; Chrompack). Le gaz vecteur est l'hélium N55 (18 psi). La température du chromatographe est programmée de 45 à 230 °C, à raison de 3 °C/min., avec un isotherme final de 30 min. On utilise le dispositif ODO-1 de SGE en sortie de colonne pour renifler l'effluent gazeux.

3) Couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

L'identification des composés volatils extraits est effectuée par le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse (CPG-SM). On utilise une colonne de Carbowax 20M (BP-20, SGE) ou de polyméthylsiloxanes (CPSil5-CB, Chrompack) installée sur un chromatographe (HP5890) couplée à un spectromètre de masse quadripolaire (MSD HP5970b et 5972) travaillant en impact électronique (énergie d'ionisation : 70 eV ; température de la source : 250 °C). Les extraits sont injectés dans les conditions chromatographiques décrites précédemment. L'identification est réalisée d'après les spectres de masse et les indices de rétention comparés à ceux des composés témoins lorsqu'ils sont disponibles, ou aux données de la littérature lorsqu'ils ne le sont pas. Après identification, le dosage des composés coïncidant avec les zones aromatiques intéressantes, repérées par CPG-DO, est réalisé par fragmentométrie de masse sur les ions caractéristiques de chaque composé. L'estimation des concentrations de chaque molécule est réalisée par calcul du rapport de la surface de chaque molécule à celle de l'étalon interne (octanol-3, 1 ml à 100 mg/l dans éthanol dans 100 ml de vin).

4) Couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrophotométrie infrarouge

Les extraits organiques de composés volatils sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (CPG-IRTF) HP5965B. Les conditions chro-

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

matographiques sont identiques à celles décrites plus haut.

IV - TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS

Les résultats de l'analyse sensorielle et de l'analyse semi-quantitative des composés volatils ont fait l'objet d'un traitement statistique à l'aide de méthodes d'analyse des données multivariées.

L'analyse factorielle des correspondances (AFC) a été appliquée aux traitements de l'analyse sensorielle descriptive des vins doux naturels. Ces derniers ont été sélectionnés comme étant représentatifs de la gamme aromatique rencontrée dans un vin jeune et un vin âgé. Le traitement a été réalisé grâce au programme PCSM (Deltasoft).

Les relations existant entre l'âge, les origines, les descriptions sensorielles et la composition en molécules odorantes ont été étudiées par une analyse en composantes principales réalisée à l'aide du programme d'analyse multivariée FOX (Excell).

RÉSULTATS

I - LA DÉGUSTATION ET L'ANALYSE FACTORIELLE DES CORRESPONDANCES (AFC)

L'analyse statistique des données de la dégustation permet de différencier de façon significative les vins étudiés et d'analyser comment leurs arômes sont décrits lors de la dégustation. Nous avons utilisé la méthode d'analyse factorielle des correspondances où les vins et les descripteurs consensuels sont considérés comme des variables aléatoires (ISSANCHOU *et al.*, 1989). Pour chaque vin étudié, nous avons noté la fréquence de citation des différents descripteurs. On obtient ainsi un tableau de contingence croisant les deux variables et sur lequel nous avons appliqué les techniques de l'analyse des correspondances.

Les résultats de cette analyse sont synthétisés dans la figure 1 qui représente la projection des variables sur le plan engendré par les deux principaux vecteurs propres. L'axe horizontal (1) représente 72,79 p. cent de l'inertie totale du nuage et l'axe vertical (2), 21,07 p. cent. A eux deux, ils contiennent donc 93,9 p. cent de l'inertie totale du nuage. Le troisième vecteur propre n'est pas retenu, car il n'explique que 3 p. cent de plus à l'interprétation (tableau III).

TABLEAU III
Valeurs propres et cumulée des vecteurs de l'AFC

Table III - Proper and cumulated values of the different vectors from the FCA

n° vecteur propre	% inertie expliquée	% inertie cumulée
1	72,79	72,79
2	21,07	93,86
3	2,91	96,77
4	1,77	98,54
5	0,68	99,22
6	0,37	99,59
7	0,34	99,93
8	0,05	99,98
9	0,02	100,00

L'axe 1 peut être interprété comme celui de l'âge des vins, le long duquel se répartissent les vins doux naturels, du plus vieux (les points d'abscisses négatives) au plus jeune (les points d'abscisses positives). L'axe 2 ordonne les vins selon leur couleur de cépage. Les vins doux naturels rouges, à base de Grenache rouge, ont des ordonnées positives et les vins doux naturels blancs (Grenache blanc, Macabeu et Grenache gris) des ordonnées négatives.

Les descripteurs « fruits rouges » sont toujours associés aux vins doux naturels rouges jeunes. Les descripteurs « cacao », « pruneau », « café » et « caramel » sont associés aux vins rouges les plus âgés. Tandis que les descripteurs « «miel » et « fruits secs » sont caractéristiques des vieux vins blancs. Enfin, on note la proximité existant entre les vins blancs jeunes et les descripteurs « floral » et « fruité ».

II - ANALYSE PAR CPG-DO ET CPG-SM D'EXTRAITS DE VINS DOUX NATURELS DU TYPE BANYULS ET RIVESALTES

Les vins retenus pour les analyses par CPG-DO et CPG-SM sont d'une part le Banyuls rouge grand cru Vidal 1968 et d'autre part le Rivesaltes blanc Terrassous 1974. Ces vins ont été choisis pour la représentativité de leur arôme au sein des types vins doux naturels blancs et rouges vieillis. L'extraction directe permet d'obtenir des extraits organiques riches en substances volatiles. Cependant, analysés sur un seul type de phase stationnaire, ces extraits présentent de nombreuses coélutions qui perturbent la détection olfactive et l'identification des composés par les techniques spectrométrie de masse et infrarouge. L'analyse successive sur une phase polaire (polyéthylène-glycol ; BP-20, SGE) puis apolaire (polyméthylsiloxanes ; CPSIL5, Chrompack) permet d'améliorer les séparations des

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

TABLEAU IV

Composés identifiés dans les zones aromatiques d'un extrait de Banyuls rouge (Vidal grand cru 1968, 30 ans d'âge) et de Rivesaltes blanc (Terrats 1974, 24 ans d'âge) par CPG/DO et CPG/SM.

Table IV - Identification of the volatile compounds responsible for the different odorant peaks identified in a red banyuls (Vidal grand cru 1968, 30 years old) -and a white Rivesaltes (Terrats 1974, 24 years old) by coupling gaz chromatography with mass spectometry and olfactometry

Indice de Kovats colonne BP20	Indice de Kovats colonne CPSil5	Zone odorante	Description sensorielle	Identification
		ZO1	**Cacao**(1)	**inconnue**
		ZO2	**Cacao**	**inconnue**
1282		ZO3	Beurre cuit(2)	acétoïne[b,c]
1317		ZO4	Popcorn, riz basmati	2-acétylpyrroline
1545	**795**	**ZO5**	**Fruits cuits**	**acétylformoïne[a,b]**
1445		ZO6	Acide	acide acétique
1637	**949**	**ZO7**	**Fruits cuits**	**lévulinate d'éthyle[b,c]**
1648	**916**	**ZO8**	**Fruits cuits**	**furoate d'éthyle[b,c]**
1706		ZO9	Fleurie	butanedioate de diéthyle
1740		ZO10	Choux cuit, potage	méthionol
1789	1508	ZO11	Fruits rouge, compote	β-damascénone[a,b,c]
1800	**1298**	**ZO12**	**Fruits cuits**	**glutarate de diéthyle[b,c,d]**
1844	**878**	**ZO13**	**Sucre brûlé**	**cyclotène[a,b,c]**
1848	**1312**	**ZO14**	**Fruits secs**	**inconnue 1 m/z 89-131**
1872	**1267**	**ZO15**	**Fruits cuits**	**inconnue 2 m/z 85-131**
1874		ZO16	Fumé	guaiacol
1875	**979**	**ZO17**	**Sucre brûlé**	**dihydromaltol[a,b,d]**
1926		ZO18	Rose	phényl-2- éthanol
1938		**ZO19**	**Fruité**	**γ-octalactone[a,b,c]**
1940		**ZO20**	**Fruits secs**	**5-éthoxyméthylfurfural[b,c,d]**
1965		ZO21	Noix de coco*	méthyloctalactone *cis*
1969	**1038**	**ZO22**	**Sucre brûlé**	**maltol[a,b,c,d]**
1985	**931**	**ZO23**	**Fruits secs**	**2,5-furandicarbaldéhyde[a,b,d]**
1999		**ZO24**	**Sucre brûlé**	**2-acétylbutyrolactone[b,c,d]**
2009	**980**	**ZO25**	**Pruneau**	**furylhydroxyméthylcétone[a,b,c,d]**
2022	**825**	**ZO26**	**Amande**	**1-*H*-pyrrole carboxaldéhyde[b,c,d]**
2025	**876**	**ZO27**	**Pruneau**	**pantolactone[b,c]**
2025	**1440**	**ZO28**	**Fruité**	**γ-nonalactone[a,b,c]**
2026	**940**	**ZO29**	**Sucre brûlé**	**furanéol[a,b,c]**
2065		**ZO30**	**Fruits cuits**	**homofuranéol 1[a,b,c]**
2094		**ZO31**	**Fruits cuits**	**Inconnu 4, m/z 114 (norfuranéol)[a,b]**
2155		**ZO32**	**Fruits cuits**	**homofuranéol 2[b,a]**
2160		**ZO33**	**Curry**	**sotolon[a,b,c]**
2211		ZO34	Fumé	syringol
2212	**1103**	**ZO35**	**Sucre brûlé**	**2,3-dihydroxy-3,5-dihydro-6-méthyl-pyran-4-one[a,b,c,d]**
2224		ZO36	Grillé	acide méthylthiopropionique[a,b,c]
2238	**1175**	**ZO37**	**Sucre brûlé**	**hydroxymaltol[a,b,c,d]**
2356	1835		non odorant	citrate de triéthyle[a,b,c]
2390			non odorant	5-hydroxyméthyl-2-furfuraldéhyde[a,b,c]
2432		ZO38	Sucre vanillé*	vanilline[a,b,c]

* uniquement présent ou détectable sensoriellement lorsque le contenant est en bois de chêne

a : identification par indices de Kovats (IK) ; b : identification par CPG/SM ; c : confirmation de l'identification par co-injection des composés purs de référence ; d : identification par CPG/FTIR

(1) en gras : composés dont l'arôme en CPG/DO est typique de l'arôme des vins doux naturels

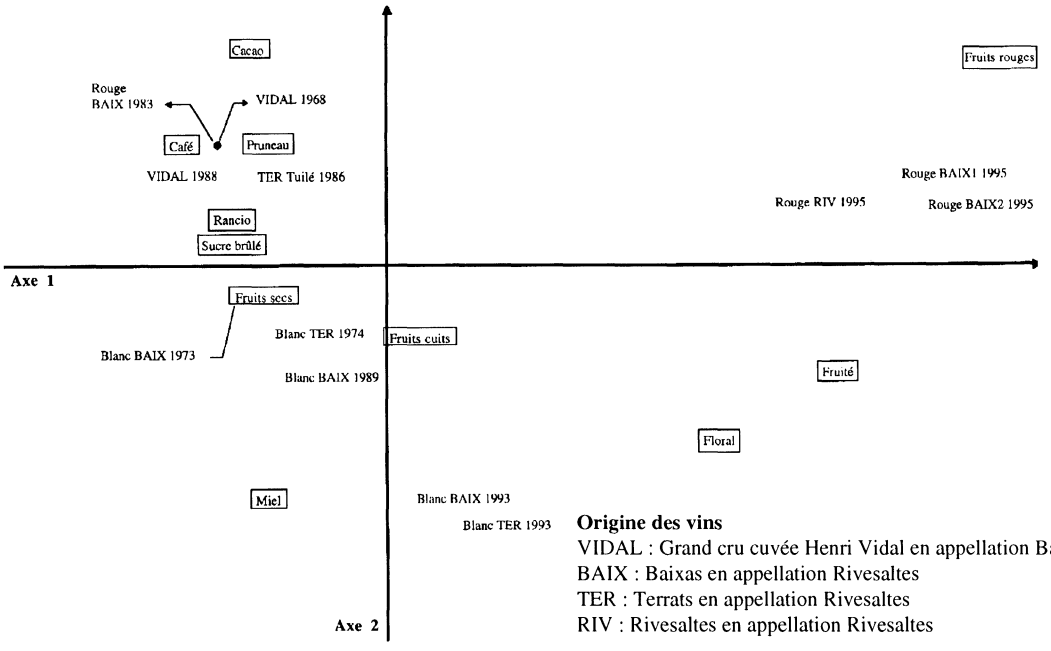
(2) en non gras : composés non spécifiques à l'arôme des vins doux naturels et utilisés comme indices de rétention de référence en CPG

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

différentes zones odorantes qui nous intéressent et facilite l'identification des substances odorantes associées. Le tableau IV regroupe les principales zones odorantes présentant à l'olfaction les arômes caractéristiques sélectionnés par la dégustation des vins (tableau I et figure 1) ainsi que l'identification des composés volatils responsables de ces odeurs. La figure 2 présente la structure chimique des différentes molécules identifiées.

III - ANALYSES EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP)

Cette analyse a été réalisée sur les données de l'analyse sensorielle (tableau V) et de l'analyse physico-chimique des composants de l'arôme (tableau VI). On recherche les relations susceptibles d'exister entre les descripteurs sensoriels et les composés volatils identifiés lors du couplage CPG-DO. Dans le même temps,



Origine des vins
VIDAL : Grand cru cuvée Henri Vidal en appellation Banyuls (rouge)
BAIX : Baixas en appellation Rivesaltes
TER : Terrats en appellation Rivesaltes
RIV : Rivesaltes en appellation Rivesaltes

Fig. 1 - Analyse factorielle des correspondances sur les données de l'analyse sensorielle descriptive des vins de références.
(Le plan présenté résume 93,9 p. cent de l'inertie totale du nuage, axe 1 : 72,79 p. cent, axe 2 : 21,07 p. cent).

Fig. 1 - Factorial correspondance analysis of the data coming from the descriptive sensorial analysis of the reference wines
(The showed map resume 93,9 p. cent of the total inerty of the data, axis 1 : 72,79 p. cent, axis 2 : 21,07 %)

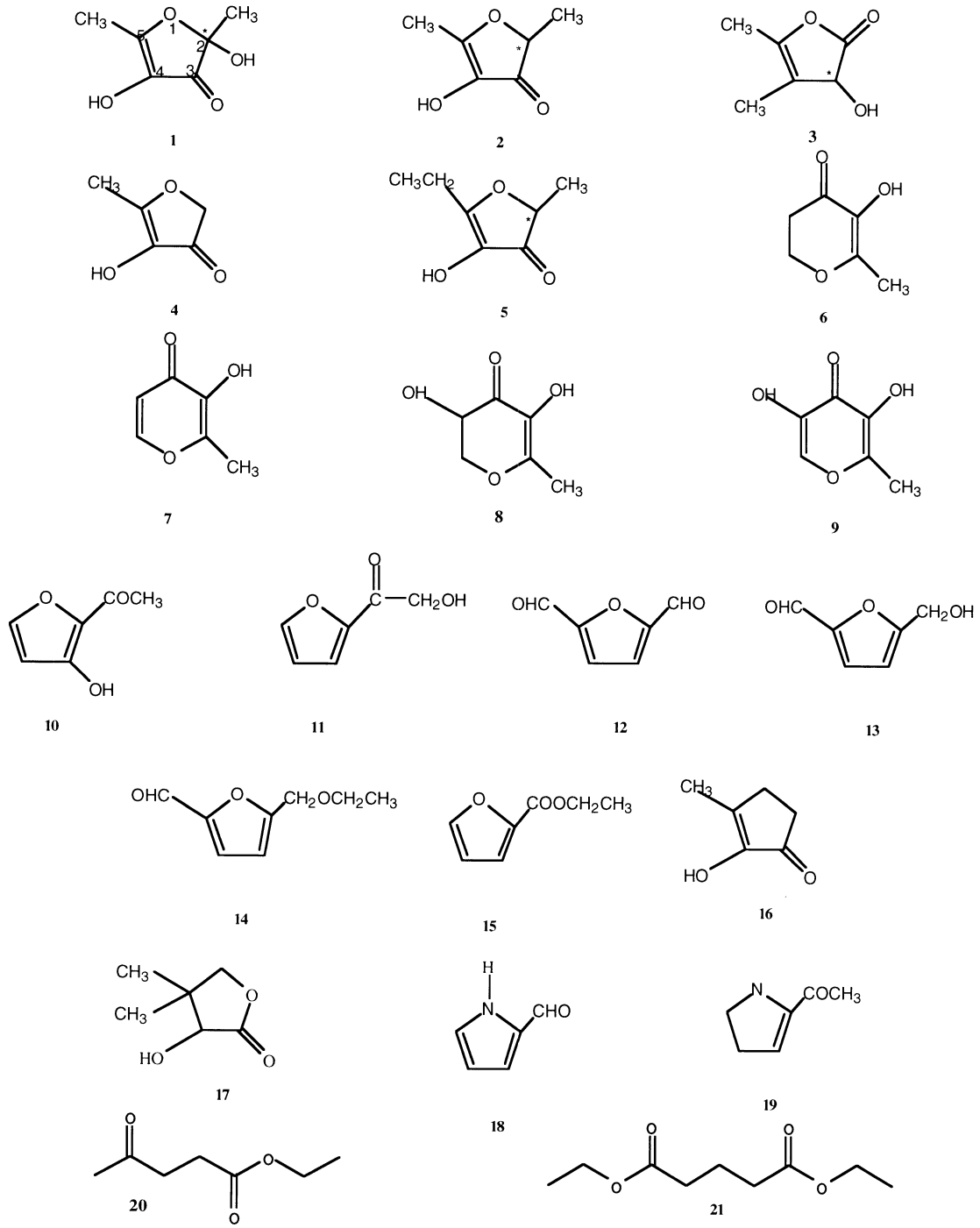
TABLEAU V
Fréquence de citation des descripteurs consensuels lors de l'analyse sensorielle des vins doux naturels

Table V - Frequence of the different consual descriptors of the aroma of natural sweet wines given by the descriptive sensorial analysis

Descripteurs consensuels	Rivesaltes			Banyuls			
	Terrats blanc 1993	Terrats ambré 1986	Terrats blanc 1974	rouge 1968	rouge 1981	rouge 1988	rouge 1995
Floral	4	1	3	2	0	1	3
Fruité	5	2	1	0	1	1	6
Fruits rouges	0	1	0	2	0	0	10
Fruits cuits	4	6	6	5	6	5	3
Fruits secs	4	11	11	8	11	9	1
Pruneau	1	8	4	9	7	9	1
Sucre brûlé	2	7	8	6	7	8	1
Rancio	2	10	9	7	7	8	1
Cacao	0	7	1	7	7	8	1
Café	0	6	6	9	9	8	0
Miel	6	3	7	4	3	2	0

nombre de dégustateurs : 13

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)



1: acétylformoïne (2,4-dihydroxy-2,5-diméthyl-3(2H)-furanone); **2**: furanéol (4-hydroxy-2,5-diméthyl-3(2H)-furanone); **3**: sotolon (3-hydroxy-4,5-diméthyl-2(5H)-furanone); **4**: norfuranéol (4-hydroxy-5-méthyl-3(2H)-furanone); **5**: homofuranéol (5(ou 2)-éthyl-4-hydroxy-2(ou 5)-méthyl-3(2H)-furanone; **6**: dihydromaltol (2,3-dihydro-5-hydroxy-6-méthyl-4H-pyran-4-one); **7**: maltol (3-hydroxy-2-méthyl-4H-pyran-4-one); **8**: DDMP (2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-méthyl-4H-pyran-4-one); **9**: 5-hydroxymaltol (3,5-dihydroxy-2-méthyl-4H-pyran-4-one); **10**: isomaltol (2-acétyl-3-hydroxyfurane); **11**: furylhydroxyméthylcétone (1-(2-furanyl)-2-hydroxyéthanone); **12**: 2,5-furandicarbaldéhyde (2,5-dialdéhydefurane); **13**: 5-hydroxyméthylfurfural (5-hydroxyméthyl-2-furfuraldéhyde); **14**: 5-éthoxyméthylfurfural (5-éthoxyméthyl-2-furfuraldéhyde); **15:** 2-éthylfuroate; **16**: cyclotène (2-hydroxy-3-méthyl-2-cyclopentèn-1-one); **17**: pantolactone (4,5-dihydro-4,4-diméthyl-3-hydroxy-2(3H)-furanone); **18**: 1H-pyrrole-2-carboxaldéhyde; **19**: 2-acétyl-1-pyrroline; **20**: lévulinate d'éthyle (2-oxo-pentanoate d'éthyle); **21**: glutarate de diéthyle (pentanedioate de diéthyle).

Fig. 2 - Structures chimiques des molécules identifiées dans les vins doux

Fig. 2 - Chemical structures of compounds identified in natural sweet wines

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

TABLEAU VI
Concentration relative des différents composés odorants dans les VDN

(rapport surface du pic du composé/surface du pic de l'étalon interne) appréciée par CPG/SM

Table VI - Relative concentration of the different volatile compounds in natural sweet wines

(peak area/internal standard area) measured by GC/MS

Composés analysés	Code ACP	Rivesaltes			Banyuls			
		Terrats blanc 1993	Terrats ambré 1986	Terrats blanc 1974	rouge 1995	rouge 1988	rouge 1981	rouge 1968
lévulinate d'éthyle	ETHLEV	0,009	0,047	0,220	0,029	0,080	0,120	0,240
furoate d'éthyle	ETHFUR	0,001	0,039	0,067	0,023	0,038	0,067	0,086
glutarate de diéthyle	DIETHGLUT	0,0088	0,0660	0,0880	0,0120	0,0490	0,0250	0,0700
5-éthoxyméthylfurfural	ETHOXMFUR	0,002	0,008	0,077	0,005	0,015	0,089	0,368
acétylbutyrolactone	ACBUTLACT	0,028	0,017	0,060	0,052	0,039	0,033	0,125
2,5-furanedicarbaldéhyde	FURDICARB	0,004	0,030	0,079	0,024	0,061	0,056	0,145
furylhydroxyméthylcétone	FURHOMETCET	0,004	0,210	0,250	0,069	0,149	0,270	0,492
1H-pyrrole carboxaldéhyde	PYRCARB	0,005	0,033	0,035	0,012	0,047	0,100	0,092
pantolactone	PANT	0,110	0,179	0,149	0,123	0,183	0,224	0,217
furanéol	FURAN	0,0045	0,0005	0,0770	0,0120	0,0012	0,0026	0,0035
cyclotène	CYCL	0,0006	0,0028	0,0036	0,0038	0,0024	0,0029	0,0047
maltol	MALTOL	0,01	0,03	0,10	0,02	0,05	0,04	0,04
dihydromaltol	DHMALT	0,006	0,021	0,036	0,011	0,039	0,021	0,027
γ-octalactone	OCTAL	0,005	0,009	0,010	0,006	0,012	0,010	0,008
γ-nonalactone	NONAL	0,256	0,924	0,800	0,183	0,791	0,715	0,300
DDMP	DDMP	0,019	0,058	0,077	0,002	0,110	0,044	0,052
hydroxymaltol	OHMALT	0,011	0,040	0,048	0,025	0,005	0,045	0,039
inconnu 1	INC1	0,05	0,82	0,89	0,02	0,17	0,34	0,74
inconnu 2	INC2	0,02	0,50	1,20	0,01	0,09	0,23	0,80
acétylformoïne	ACETFOR	0,002	0,011	0,015	0,001	0,011	0,005	0,020
éthoxybutyrolactone	ETHOXYBUT	0,024	0,042	0,045	0,017	0,122	0,123	0,057
inconnu 3	INC3	0,0006	0,0042	0,1300	0,0120	0,0100	0,0023	0,0409
homofuranéol	HOMOFUR1	0,0013	0,0004	0,0003	0,0009	0,0000	0,005	0,0008
norfuranéol	INC4	0,0037	0,0011	0,0021	0,0140	0,0028	0,0078	0,0180
citrate de triéthyle	ETHCITR	0,013	0,054	2,800	0,064	0,057	1,420	3,750
sotolon	SOTOLON	0,001	0,022	0,061	0,001	0,020	0,036	0,011

TABLEAU VII
Valeurs propres et cumulée des différentes composantes de l'ACP

Table VII - Proper and cumulated values of the different components from the PCA

n° vecteur propre	% variance expliquée	% variance cumulée
1	51,11	51,11
2	18,69	69,80
3	14,82	84,62
4	6,18	90,80
5	5,06	95,86
6	4,14	100,00

on projette des variables analytiques tel le citrate de triéthyle, le lévulinate d'éthyle, le furoate d'éthyle, le glutarate de diéthyle et le 5-hydroxyméthylfurfural, molécules marqueuses du vieillissement du vin. Le tableau VII présente les valeurs propres des différentes composantes de l'ACP. La projection des différentes variables explicatives sur les composantes 1 (PC1) et 2 (PC2) (figures 3a et 3b) explique 69,8 p. cent de la variance totale. Le plan constitué par ces deux composantes ordonne les vins selon leur âge et leur coloration.

Les descripteurs consensuels « cacao », « fruits secs », « fruits cuits », « rancio », « sucre brûlé », « pruneau » et « café » sont caractéristiques des vins les plus âgés. Les vieux vins doux naturels rouges sont corrélés aux arômes « café », « pruneau » et « cacao ». Les molécules associées à ces descripteurs sont l'éthoxyméthylfurfural, la furylhydroxyméthylcétone,

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

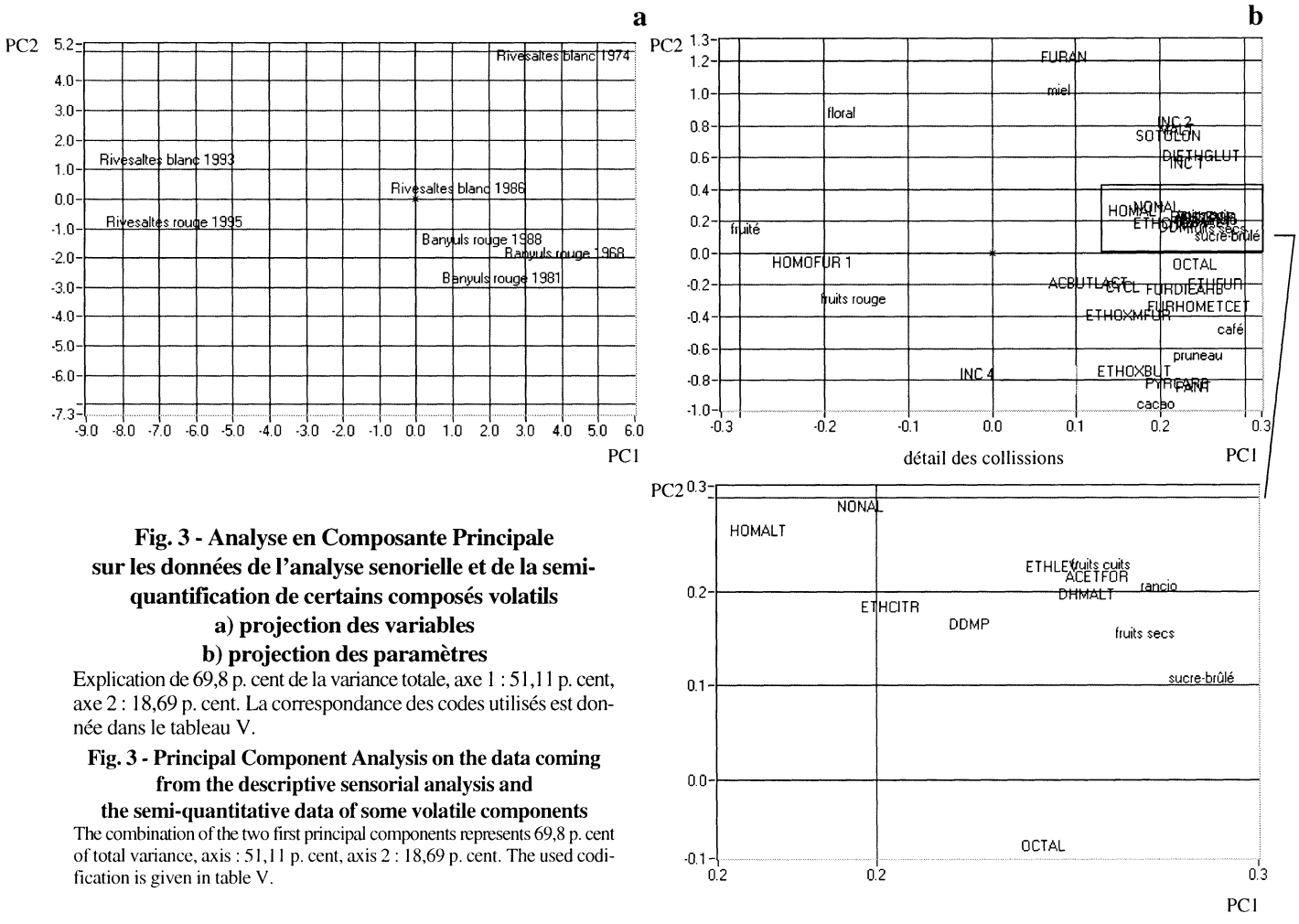


Fig. 3 - Analyse en Composante Principale sur les données de l'analyse senorielle et de la semi-quantification de certains composés volatils
a) projection des variables
b) projection des paramètres

Explication de 69,8 p. cent de la variance totale, axe 1 : 51,11 p. cent, axe 2 : 18,69 p. cent. La correspondance des codes utilisés est donnée dans le tableau V.

Fig. 3 - Principal Component Analysis on the data coming from the descriptive sensorial analysis and the semi-quantitative data of some volatile components

The combination of the two first principal components represents 69,8 p. cent of total variance, axis : 51,11 p. cent, axis 2 : 18,69 p. cent. The used codification is given in table V.

le 2,5-furandicarbaldéhyde et le furoate d'éthyle pour le descripteur « café » et accessoirement le cyclotène, l'acétylbutyrolactone et la γ-octalactone. Le descripteur « pruneau » est corrélé à l'éthoxybutyrolactone, le 1H-pyrrole carboxaldéhyde et la pantolactone.

On note une nette collision entre les descripteurs « fruits secs », « rancio », « fruits cuits » et « sucre brûlé ». Comme dans l'AFC, ces descripteurs sont bien corrélés avec les vins doux naturels blancs âgés. Les composés associés à ces descripteurs et à ces vins sont le dihydromaltol, le lévulinate d'éthyle, l'acétylformoïne ou (2,4-dihydroxy-2,5-diméthyl-3(2*H*)-furanone), la γ-nonalactone, l'hydroxymaltol, le citrate de triéthyle, la 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-méthyl-4(*H*)-pyran-4-one (DDMP). Le vin doux naturel blanc de 1974 est corrélé plus particulièrement à l'inconnu 1, l'inconnu 2, le glutarate de diéthyle et le sotolon (4,5-diméthyl-3-hydroxy-2(5*H*)-furanone).

Dans l'AFC et l'ACP, le furanéol (2,5-diméthyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone) apparaît toujours associé au descripteur « miel » et aux vins doux naturels blancs âgés. Les descripteurs consensuels « fruits rouges » et « fruité » sont caractéristiques des vins rouges les plus jeunes. L'homofuranéol 1 ou sugarone (2 (ou 5)-éthyl-5 (ou 2)-méthyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone) n'est significativement présent que dans ces derniers.

DISCUSSION ET CONCLUSION

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la détection olfactométrique en sortie de colonne permet de mettre en évidence plusieurs composés odorants évoquant l'arôme du « pruneau », de la « figue sèche », du « miel », de la « confiture » et du « sucre brûlé » dans les vins doux naturels. A notre connaissance, ces molécules n'avaient jamais été signalées dans les vins doux naturels. L'identification de ces substances, réalisée par l'analyse chromatographique en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou à la spectrométrie infra-rouge, a été confirmée par l'injection des produits purs de référence.

L'étude des relations existant entre les données de la dégustation descriptive et de l'analyse des composés volatils et odorants, grâce à l'AFC et à l'ACP met

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°2,99-110
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

en évidence le changement de l'arôme des vins doux naturels au cours du vieillissement et la participation de nombreuses substances.

Mis à part les esters éthyliques des acides citrique, glutarique, lévulinique et furoïque, ou encore le 5-hydroxyméthylfurfural, molécules peu ou pas odorantes connues comme augmentant régulièrement avec le temps et utilisées ici comme des marqueurs de vieillissement (RIBÉREAU-GAYON *et al.*,1976, SIMPSON, 1980), les molécules odorantes identifiées par les couplages CPG-DO/SM dans ce travail sont signalées pour la première fois dans les vins doux naturels. La majorité de ces substances était cependant connue pour intervenir dans l'arôme de différents produits sucrés.

Ainsi, la 2,5-furandicarbaldéhyde et la furylhydroxyméthylcétone sont également des constituants majeurs de l'arôme du miel (GRADDON *et al.*, 1979). Les réactions de Maillard entre le glucose et la phénylalanine produisent de grandes quantités de ces substances (BALTES *et al.*, 1988). Ces deux molécules sont associées aux vins doux naturels âgés (1981) et très âgés (1974 et 1968), indépendamment de leur couleur. La 2,5-furanedicarbaldéhyde proviendrait de la dégradation du 5-hydroxyméthyl-2-furfuraldéhyde (BALTES, 1988).

Le furanéol est toujours associé au descripteur consensuel « miel ». Cette molécule est généralement caractérisée par un arôme « caramel, sucre brûlé » (CUTZACH *et al.*, 1997), « fraise » (OHLOFF, 1969) et « ananas » (RODIN *et al.*, 1965). Il a été également identifié au cours du vieillissement de jus d'agrume (HALEVA-TOLEDO *et al.*, 1997). Sans être forcément responsable de cet arôme, le furanéol peut être considéré comme un bon marqueur de la nuance « miel » de l'arôme des vins doux naturels. Cette molécule est formée exclusivement *via* les réactions de Maillard. Ce type de composés hétérocycliques provient d'une série de réactions complexes dans laquelle les sucres et les acides aminés jouent un rôle prédominant (MAILLARD, 1912 ; HODGE, 1967). Par énolisation des intermédiaires de Heyns (1-amino-1-déoxy-2-aldose) et/ou d'Amadori (1-amino-1-déoxy-2-cétone), on obtient de l'acétylformoïne qui après déshydratation et réduction peut donner le furanéol (LEDL *et al.*, 1984 ; SCHIEBERLE, 1992).

Le cyclotène (2-hydroxy-3-méthyl-2-cyclopentèn-1-one), le maltol (3-hydroxy-2-méthyl-4(*H*)-pyran-4-one), le dihydromaltol (2,3-dihydro-5-hydroxy-6-méthyl-4(*H*)-pyran-4-one), l'hydroxymaltol (3,5-dihydroxy-2-méthyl-4(*H*)-pyran-4-one) et la DDMP (2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-méthyl-4(*H*)-pyran-4-one) ont été récemment identifiés dans des extraits de bois brûlé lors de la fabrication des barriques (CUTZACH *et al.*, 1997). On retrouve ces mêmes molécules dans des extraits de vieux vins doux naturels n'ayant jamais été conservés dans un contenant en bois de chêne. D'ARCY *et al.* (1997) ont identifié l'hydroxymaltol, l'acétylformoïne et la DDMP dans des extraits de miel. Toutes ces molécules peuvent être formées chimiquement *via* les réactions de Maillard. Les cycles énoliques tels que l'hydroxymaltol et le maltol sont obtenus par cyclisation d'une réductone formée *via* les intermédiaires d'Amadori. La dégradation de la DDMP peut conduire d'une part à l'hydromaltol et au dihydromaltol, et d'autre part au maltol (HELACK, 1987; KIM et BALTES, 1996).

L'homofuranéol, caractérisé par un arôme de « caramel » (FAY *et al.*, 1997), est rencontré exclusivement dans les jeunes vins doux naturels rouges. L'homofuranéol a été identifié dans la sauce de soja (NUNOMURA *et al.*, 1980 ; SASAKI, 1996) et dans des réactions entre pentoses et acides aminés (BLANK *et al.*, 1997). Le norfuranéol (4-hydroxy-5-méthyl-3(2*H*)-furanone) (FEATHER, 1981, BLANK *et al.*, 1996, FAY *et al.*, 1997) est identifié dans les jeunes et les vieux vins doux naturels.

Le sotolon (4,5-diméthyl-3-hydroxy-2(5*H*)-furanone) semble caractéristique des vieux vins doux naturels blancs. Cette molécule a été identifiée dans les vins jaunes du Jura (DUBOIS *et al.*, 1976) et serait responsable de leur odeur de « noix » caractéristique. On retrouve également le sotolon dans le vieux saké (TAKAHASHI *et al.*, 1976), dans des vins blancs botrytisés (MASUDA *et al.*, 1984) ainsi que dans les mélasses de canne à sucre (TOKITOMO *et al.*, 1980) où il participe activement à l'arôme « sucre-brûlé » de ces produits. A l'inverse des composés cités ci-dessus, le sotolon ne dérive pas des réactions de Maillard ; cette molécule fortement odorante est formée chimiquement par la condensation de l'acide α-cétobutyrique, produit à partir de la thréonine, avec l'éthanal provenant de la peroxydation de l'éthanol (SULSER *et al.*, 1967, PHAM *et al.*, 1995).

Le 5-éthoxyméthylfurfural, caractérisé par une odeur de « pain blanc », à nuance « fruitée » et « piquante » a déjà été signalé dans les vins vieux (BERTUCCIOLI *et al.*, 1976 et SIMPSON, 1980). Tout comme le lévulinate d'éthyle et le furoate d'éthyle, cette molécule provient de l'estérification des acides carboxyliques avec les alcools formés par les réactions de Maillard.

La γ-octalactone et la γ-nonalactone sont caractérisées par une forte odeur fruitée évoquant la « noix de coco » (MAGA, 1976), la « pêche » et « l'amande »

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

(DRAVNIEKS, 1985). Ces γ-lactones sont toujours associées aux descripteurs « fruits secs » caractéristiques des vins doux naturels blancs relativement âgés. Les γ-lactones peuvent provenir de l'oxydation poussée de certains acides gras insaturés et notamment de l'acide linoléique (TRESSL *et al.*, 1978). Ces composés interviennent dans l'arôme de nombreux fruits comme l'abricot (TANG *et al.*, 1968 ; FORREY *et al.*, 1974 ; NITZ *et al.*, 1993) et la pêche (BAYONOVE, 1973 ; ENGEL *et al.*, 1988).

La pantolactone (3,3-diméthyl-2-hydroxy-γ-butyrolactone ou la dihydro-3-hydroxy-4,4-diméthyl-2(3*H*)-furanone) est une molécule quantitativement importante dans les vieux vins doux naturels. Elle est corrélée dans l'ACP au descripteur « pruneau » associé aux vins doux naturels rouges les plus âgés. Cette molécule a déjà été identifiée et isolée dans des « sherries » californiens et espagnols (WEBB *et al.*, 1967).

CONCLUSION

Les résultats obtenus permettent désormais de mieux connaître les molécules volatiles susceptibles d'intervenir dans l'arôme de vieillissement caractéristique des vins doux naturels. Ces produits sont toujours riches en sucres et élevés avec une oxydation plus ou moins poussée. Logiquement, beaucoup des composés identifiés dans ce travail (pyranones, furanones et esters dérivés) apparaissent liés aux réactions entre sucres et résidus aminés. D'autres molécules (sotolon et γ-lactones notamment) nécessitent l'intervention de phénomènes oxydatifs pour s'accumuler dans le milieu.

La quantification et la détermination des seuils de perception des molécules responsables des différentes composantes de l'arôme seront présentées dans un prochain travail. Ces nouveaux résultats permettront de préciser l'impact réel des différentes molécules présentement identifiées.

Remerciements : Cette étude a bénéficié du soutien financier et technique du GICB (Banyuls/Mer, France) en collaboration avec le CIVDN. Nous tenons également à remercier les caves coopératives de Baixas et de Terrats pour leur contribution technique ainsi que Monsieur Pierre Torres (Station Viticole du Roussillon) pour son assistance dans l'analyse et la description sensorielle des vins doux naturels. La tonnellerie Seguin-Moreau (Cognac, France) a apporté un soutien technique sans lequel notre travail n'aurait pu aboutir. Nous remercions également Monsieur Bruno Maurer de Firmenich S.A. (Genève, Suisse) pour l'enregistrement des spectres GC-FTIR. Nous tenons encore à remercier la société Givaudan Roure B.V. (Barneveld, Pays-Bas) pour nous avoir fourni le norfuranéol et l'homofuranéol.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BALTES W. et MEVISSEN L., 1988. Model reactions on roast aroma formation. VI. Volatile reaction products from the reaction of phenylalanine with glucose during cooking and roasting. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **187**, 209-214.

BALTES W., 1988. Investigation on thermal aroma formation. *In : Frontiers of flavor. Proc. of the 5th Int. Flavor Conference*, Porto Karras, Chalkidiki, Greece, 1-3 July 1987. Elsevier Science Pub. B.V., Amsterdam, 575- 584.

BAYONOVE C., 1973. Recherche sur l'arôme de la pêche. *Ann. Technol. agric.*, **22**, n°1, 35-44.

BERTUCCIOLI M. et VIANI R., 1976. Red wine aroma : Identification of headspace constituents. *J. Sci. Food. Agric.*, **27**, 1035-1038.

BLANK I. et FAY L.B., 1996. Formation of 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone and 4-hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2*H*)-furanone through Maillard reaction based on pentose sugars. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 531-536.

BLANK I., FAY L.B., LAKNER J. et SCHLOSSER M., 1997. Détermination of 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone and 2(or 5)-ethyl-4-hydroxy-5(or 2)-methyl-3(2*H*)-furanone in pentose sugar-based Maillard model system by isotope dilution assays. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 2642-2648.

CORDONNIER R., 1956. Recherches sur l'aromatisation et le parfum des vins doux naturels et des vins de liqueur. *Annales de technologie*, **I**, 75-110.

CUTZACH I., CHATONNET P., HENRY R. et DUBOURDIEU D., 1997. Identification of volatile compounds with a « toasty » aroma in heated oak used in barrel-making. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, n°6, 2217-2224.

D'ARCY B.R., RINTOUL G.B., ROWLAND C.Y. et BLACKMAN A.J., 1997. Composition of australian honey extractives. 1. Norisoprenoids, monoterpenes, and other natural volatiles from blue gum (*Eucalyptus leucoxylon*) and yellow box (*Eucalyptus melliodora*). *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1834-1843.

DRAVNIEKS A., 1985. *Atlas of odor character profiles.* American Society for testing and materials (A.S.T.M.), Philadelphia.

DUBOIS P., RIGAUD J. et DEKIMPE J., 1976. Identification de la dimethyl-4,5-tetrahydrofuranedione-2,3 dans le vin jaune du Jura. *Lebensm. Wiss. U. Technol.*, **9**, 366-368.

ENGEL K.H., FLATH R.A., BUTTERY R.G., MON T.R., RAMMING D.W. et TERANISHI R., 1988. Investigation of volatile constituents in nectarines. 1. Analytical and sensory characterization of aroma components in some nectarine cultivars. *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 549-553.

FAY L.B., HUYNH-BA T., et BLANK I., 1997. Study of the fragmentation of 3(2*H*)-furanones by mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 4057-4064.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

FEATHER M. S., 1981. Amine-assisted sugar dehydration reactions. *Prog. Food. Nutr. Sci.*, **5**, 37-45.

FORREY R. R. et FLATH R. A., 1974. Volatile components of *Prunus salicina*, var. Santa rosa. *J. Agric. Food Chem.*, **22**, n°3, 496-498.

GRADDON A.D., MORRISSON J.D. et SMITH J.F., 1979. Volatile constituents of some unifloral australien honeys. *J. Agric. Food Chem.*, **27**, n°4, 832-837.

HALEVA-TOLEDO E., NAIM M., ZEHAVI U. et ROUSEFF R.L., 1997. 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone formation in buffers and model solutions of citrus juice. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1314-1319.

HELAK B., 1987. Modellumsetzungen von sekundaeren aminen und aminosaeuren mit cyclishen enolonen als beitrag zur kenntnis der Maillard-reaktion. *Dr.-Ing. Dissertation*, Technical University Berlin.

HODGE J.E., 1967. Origin of flavor in food : nonenzymatic browning reactions. *In « The Chemistry and Physiology of Flavors »*, 465-485. Ed. H. W. Schultz. The AVI Publishing Co., Westport, Connecticut.

ISSANCHOU S., SCHLICH P. et GUICHARD J., 1989. Profil d'odeur des constituants de l'arôme de l'abricot, description par l'analyse factorielle des correspondances. *Sci. Alim.*, **9**, 351-370.

KIM M.O., et BALTES W., 1996. On the role of 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(*H*)-pyran-4-one in the Maillard reaction. *J. Sci. Food Agric.*, **44**, 282-289.

LEDL F. et FRITSCH G., 1984. Bildung von pyrrolinonreduktonen beim erhitzen von hexosen mit aminosäuren. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **178**, 41-44.

MAGA J.A., 1976. Lactones in foods. *CRC. Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **8**, 1-56.

MAILLARD L.C., 1912. Action des acides aminés sur les sucres, formation des mélanoïdines par voie méthodique. *C.R. Soc. Biol.*, 66-68.

MASUDA M., OKAWA E., NISHIMURA K. et YUNOME H., 1984. Identification of 4-5-dimethyl-3-hydroxy-2(5*H*)-furanone (sotolon) and ethyl-9-hydroxynonanoate in botrytised wine and evaluation at the roles of compounds characteristic of it. *Agric. Biol. Chem.*, **48**, n°11, 2707-2710.

NITZ S. et KOLLMANNSBERGER H., 1993. Changes in flavour composition during thermal concentration of apricot purée. *Z. Lebensm. Unters. Forsch*, **197**, 541-545.

NUNOMURA N., SASAKI M. et YOKOTSUKA T., 1980. Shoyu (soy sauce) flavor components : acidic fractions and the characteristic flavor component. *Agric. Biol. Chem.*, **44**, n°2, 339-351.

OHLOFF G., 1969. Chemistry of odoriferous and flavoring substances. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **12**, 185-251 (In German *: Chem. Abstr.*, 1970, 72, 83r).

PHAM T.T., GUICHARD E., SCHLICH P. et CHARPENTIER C., 1995. Optimal conditions for the formation of sotolon from α-ketobutyric acid in the french (Vin Jaune). *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 2616-2619.

RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., RIBÉREAU-GAYON P. et SUDRAUD P., 1976. Vieillissement des vins : conservation en fûts de bois. *In « Sciences et techniques du vin »*, 702-719, T.III, Dunod Ed., Paris, 719 p.

RODIN J.O., HIMEL R.M., SILVERSTEIN R.M., LEEPER R.W. et GORTNERW.A., 1965. Volatile flavor and aroma components of pineapple. I. Isolation and tentative identification of 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone. *J. Food Sci.*, **30**, 280-285.

SASAKI M., 1996. Isolation and identification of precursor of 4-hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or2)-methyl-3(2*H*)-furanone from isolated soybean protein and shoyu. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 230-235.

SCHIEBERLE P., 1992. Formation of furaneol in heat-processed foods. *In : Flavor Precursors-Thermal and Enzymatic conversions. ACS Symp. Series 490.* Teranishi R., Takeaka G. R., Güntert M. (eds.)., Washington DC, 164-175.

SIMPSON R.F., 1980. Volatile aroma components of Australian port wines. *J. Sci. Food Agric.*, **31**, 214-222.

SULSER H., DEPIZZOL J. et BÜCHI W., 1967. A probable flavoring principle in vegetable-protein hydrolysates. *J. Food Sci.*, **32**, 611-615.

TAKAHASHI K., TADENUMA M. et SATO S., 1976. 3--hydroxy-4,5-dimethyl-2(5*H*)-furanone, a burnt flavoring compounds from aged Sake. *Agric. Biol. Chem.*, **40**, n°2, 325-330.

TANG C.S. et JENNINGS W.G., 1968. Lactonic compounds of apricot. *J. Agric. Food Chem.*, **16**, n°2, 252-254.

TOKITOMO Y., KOBAYASHI A., YAMANISHI T. et MURAKI S., 1980. Studies on the « sugary flavor » of raw cane sugar. III. Key compound of the sugary flavor. *Proc. Japan Acad.*, **56,** n°6, Ser. B, 457- 462.

TORRES P., BRUGIRARD A., FANET J. et SEGUIN A., 1991. La dégustation et le service des vins doux naturels à appellations d'origine contrôlées. Université des vins du Roussillon, station vitivinicole du Roussillon.

TRESSL R., APETZ M., ARRIETA R. et GRUNEWALD K.G., 1978. Formation of lactones and terpenoids by microorganisms. *In : Flavor of food and beverages.* Charalambous G. and Inglett G.E. (eds), Academic press, New-York, 145-168.

WEBB A.D., KEPNER R.E. et MAGGIORA L., 1967. Sherry aroma. VI. Some volatile components of flor sherry of spanish origin. Neutral substances. *Am. J. Enol. Vitic.*, **18**, 190-199.

Reçu le 13 février 1998 ; révisé le 22 avril 1998 ;
accepté pour publication le 29 avril 1998.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)