ÉTUDE SUR L'ARÔME DES VINS DOUX NATURELS NON MUSCATÉS. 2e PARTIE : DOSAGES DE CERTAINS COMPOSÉS VOLATILS INTERVENANT DANS L'ARÔME DES VINS DOUX NATURELS AU COURS DE LEUR VIEILLISSEMENT

STUDY IN AROMA OF SWEET NATURAL NON MUSCAT WINES 2nd PART : QUANTITATIVE ANALYSIS OF VOLATIL COMPOUNDS TAKING PART IN AROMA OF SWEET NATURAL WINES DURING AGEING

Isabelle CUTZACH*[1], P. CHATONNET**, R. HENRY***,
Monique PONS**** et D. DUBOURDIEU****

*chargée de recherches par le Groupement Interproducteurs Collioure-Banyuls, GICB (Banyuls/Mer, France) avec la collaboration du Comité Interprofessionnel des Vins Doux Naturels, CIVDN (Tresserre, France) à la Faculté d'Œnologie de Bordeaux ;
**chargé de recherches par la tonnellerie SEGUIN-MOREAU S.A. (Cognac, France) à la Faculté d'Œnologie de Bordeaux ;
***INSA-Lyon, Laboratoire de chimie organique, 69621 Villeurbanne cedex (France) ;
****Faculté d'Œnologie, Université Victor Segalen Bordeaux 2, 351, cours de la Libération, 33405 Talence cedex (France).

Résumé : Cette étude est consacrée au dosage, par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, de certains composés volatils se formant au cours du processus de vieillissement des vins doux naturels. Par ailleurs, la détermination des seuils de perception olfactive de certains d'entre eux nous a permis de mieux connaître les molécules les plus actives sur l'arôme des vins doux naturels.
Le furfural, le 5-éthoxyméthylfurfural et le sotolon, possèdent des indices aromatiques I élevés et représentent des composés intervenant activement dans l'arôme des vieux vins doux naturels.

Abstract : This study is dedicated to quantification, by gas chromatography combined with mass spectrometry, of some volatile compounds founded during ageing of sweet natural wines. Besides determination of the thresholds olfactory perception enable us knowing better the more active compound in sweet natural wines aroma.
The results enable to know better 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 (derived furanic compounds and many others) are linked with chemical like Maillard reactions between sugars and amino-acids. Others compounds as a sotolon need oxidising phenomena to increase in the environment.
Comparatively, oldest Port wines have been analysed. The compounds measured in these Port wines also exist in French sweet natural wines of type Banyuls and Rivesaltes, keeped under oxidising environment. But the differences of concentrations in some compounds discriminate them from the Port wines.

Mots-clés : arôme, vins doux naturels, seuils de perception olfactive

Keywords : aroma, sweet natural wines, perception thresholds

INTRODUCTION

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la détection olfactométrique d'une part, et à la spectrométrie de masse d'autre part, a permis de mettre en évidence plusieurs composés volatils odorants susceptibles d'intervenir dans l'arôme caractéristique des vins doux naturels, apparaissant au cours de leur élevage (CUTZACH *et al.*, 1998).

1 : correspondance : oenogene@oenologie.u-bordeaux2.fr

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°4, 211-221
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

Dans cet article, nous présentons le dosage de différents composés volatils dans des vins doux naturels blancs et rouges d'âges et d'origines différents. La détermination des seuils de perception de plusieurs des composés identifiés et le calcul des indices aromatiques permettent de préciser quelles sont les molécules intervenant significativement dans l'arôme de vieillissement typique des vins doux naturels.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I - ORIGINE DES V.D.N.

Les Banyuls (Vidal grand cru) 1995, 1990, 1988, 1981, 1968, 1950 et 1915 sont élaborés à partir de Grenache noir en vieillissement oxydatif. Les Rivesaltes (Terrats) 1997 et 1974 sont élaborés à partir de Grenache blanc. Les Rivesaltes (Terrats) 1984 et 1995 sont élaborés à partir de Grenache noir toujours en vieillissement oxydatif. Une série de Portos rouges de type Tawny de 1966 à 1995 est également analysée à titre comparatif.

II - SUBSTANCES DE RÉFÉRENCE EMPLOYÉES

Les substances ci-après ont été fournies par Sigma-Aldrich Chimie (Saint-Quentin Fallavier, France) à une pureté toujours supérieure ou égale à 97 p. cent : lévulinate d'éthyle, furoate d'éthyle, glutarate de diéthyle, cyclotène, γ-octalactone, maltol, 1H-pyrrole carboxaldéhyde, pantolactone, γ-nonalactone, furanéol, sotolon, citrate de triéthyle, 5-hydrométhylfurfural, furfural, 5-méthylfurfural, alcool furfurylique.

L'homofuranéol (sugarone) et le norfuranéol ont été fournis par Givaudan Roure B.V (AK Barneveld, The Netherlands), à une pureté de 98 p. cent.

III - ANALYSE EN RAISONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil RMN Brucher AM 200. Le solvant utilisé est le $CDCl^3$. Les déplacements chimiques sont définis par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et exprimés en p.p.m.

IV - ANALYSE EN INFRA-ROUGE (IR)

Les spectres ont été obtenus avec un appareil Perkin-Elmer, modèle 1310.

V - SYNTHÈSE ORGANIQUE DES SUBSTANCES NON DISPONIBLES DANS LE COMMERCE

1) 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (DDMP)

La synthèse est réalisée selon la méthode décrite par VAN DEN OUWELAND et PEER (1970) légèrement modifiée. Une solution de 60 g de glucose anhydre (0,33 mol) dans 250 ml d'éthanol est portée à reflux. Une solution de 28,3 g de piperidine dans 50 ml d'éthanol est ajoutée goutte à goutte : le mélange est ensuite maintenu à reflux 2 heures. 30,6 g d'acide mercapto-acétique dissous dans 50 ml d'éthanol sont ajoutés à la solution en 1 heure, puis le mélange est maintenu à reflux 24 heures. L'éthanol est ensuite évaporé, le résidu est dissous dans 50 ml d'eau. La solution est extraite en continu à l'éther éthylique pendant 20 heures ; l'éther est évaporé, le résidu, une huile visqueuse, est distillé ; la fraction 120-150°C est recueillie : 2,6 g. Le rendement de synthèse ne dépasse pas 4 p. cent, le produit huileux de distillation sous vide contient 48 p. cent de DDMP. La fraction ainsi recueillie est purifiée par chromatographie. 1 g de produit distillé est chromatographié sur une colonne (l = 60 cm, d = 1 cm) de polyamide (Machery et Nagel SC6 polyamide, 12 g), l'éluant est un mélange éther-pentane 50-50. Les fractions sont analysées par CCM, l'éluant est le mélange éther diéthylique-méthanol 97-3 et la révélation est faite par UV ou $Fecl_3$ (coloration bleue). On obtient ainsi un solide qui est recristallisé dans un mélange éther-pentane. Après purification du produit brut, on obtient 65 p. cent de DDMP et 12 p. cent d'hydroxymaltol en mélange. Le produit brut n'est pas suffisamment pur pour déterminer le seuil de perception de la DDMP. Cependant, cette synthèse permet de bien identifier la molécule et de déterminer les teneurs des vins doux naturels en DDMP et Hydroxymaltol.

2) éthoxybutyrolactone (5-éthoxy-dihydro-furan-2-one)

Le mode opératoire utilisé est inspiré de celui de HIFE (1965). On dissout 1,6 g de soude dans 20 ml d'alcool éthylique, puis on ajoute 4 g de 4,4-diéthoxybutanoate d'éthyle ; le mélange est agité 4 heures à température ambiante. L'alcool est évaporé sous vide. Le résidu est agité avec de l'éther diéthylique anhydre. Le solide formé est décanté et rincé trois fois à l'éther, puis dissous dans 20 ml d'eau. La solution aqueuse est extraite par 20 ml d'éther, puis acidifié avec de l'acide chlorhydrique (0,5 M/l) jusqu'à pH 4. La solution est à nouveau extraite 4 fois par 30 ml d'éther ; les solutions organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium ; l'éther est évaporé et le résidu distillé : Eb_{20torr} = 100-110°C. On obtient une masse de 1,9 g, soit un rendement de synthèse de 72 p. cent.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

Une aliquote est purifiée par chromatographie sur silice, le produit de la synthèse est élué par le mélange éther-pentane (50-50). Après purification du produit brut sur silice, on obtient un produit pur à 82 p. cent, les 18 p. cent restants correspondent à des acides non odorants (contrôle par le couplage chromatographie en phase gazeuse/ détection olfactive, CPG/DO).

La structure de la molécule est contrôlée par une analyse en spectrométrie Infrarouge et par une RMN du proton :

IR : 1775 cm^{-1}. Cette analyse infra-rouge est typique d'une fonction carbonyle.

^1H RMN : 1,23 (3H, t, CH_3) ; 2 à 2,8 (4H, m, CH_2) ; 3,4 à 3,7 (1H, m, CH_2O) ; 3,7 à 4 (1H, m, CH_2O) ; 5,5 (1H, m, CHO).

Compte tenu de la géométrie de la molécule et de la présence d'un carbone asymétrique le spectre est complexe et ne correspond pas au spectre théorique que l'on pourrait attendre.

Ce spectre complexe a été décrit par KUWAMURA et TAKAHASHI (1969). Notre spectre est identique au spectre décrit.

3) furylhydroxyméthylcétone (1-furan-2-yl-2-hydroxy-éthanone)

La synthèse est réalisée selon la méthode de MORIARTY *et al.* (1992). Le produit a été isolé par chromatographie sur silice avec un mélange d'éther éthylique et de pentane (70-30) comme éluant. Après purification du produit brut par chromatographie sur silice, on obtient un produit pur à 82 p. cent, les 18 p. cent restants correspondent au solvant.

La structure de la molécule est contrôlée par une analyse RMN du proton :

^1H RMN ($CDCl_3$) : 3,26 (1H, échangeable, OH) ; 4,75 (2H, s, CH_2) ; 6,62 (1H, m, CH) ; 7,3 (1H, m, CH) ; 7,64 (1H, m, CH).

De plus, un couplage de 4,8 Hz peut être observé entre les protons CH_2 et le proton du groupement OH.

4) 5-éthoxyméthylfurfural (5-éthoxyméthyl-2-furfural ou 5-éthoxy-furan-2-carbaldéhyde)

La synthèse est réalisée en deux étapes. La première consiste à synthétiser un produit intermédiaire : le 2-éthoxyméthylfurane. À une solution de 5,3 g (54 mmol) d'alcool furfurylique dans 30 ml de tétrahydrofurane (THF) anhydre, on ajoute 2,27 g d'hydrure de sodium (NaH) à 60 p. cent dans une huile minérale, lavé à l'hexane. Le mélange est agité 1 heure. On ajoute ensuite 12 g d'iodure d'éthyle versés goutte à goutte. Le mélange est agité une nuit à température ambiante. On ajoute 100 ml d'eau et on extrait par de l'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. L'éther est évaporé sous vide, le résidu est distillé (Eb_{20torr}= 150°C). On obtient 5,1 g de 2-éthoxyméthylfurane, soit un rendement de synthèse égal à 75 p. cent.

La structure de la molécule est contrôlée par une analyse RMN du proton :

^1H RMN : 1,23 (3H, t, J = 7,0 Hz, CH_3) ; 3,54 (2H, q, J = 7,0 Hz, CH_2) ; 4,45 (2H, s, OCH_2) ; 6,33 (2H, m, CH) ; 7,4 (1H, m, CH).

Dans la seconde étape, on ajoute 13,2 ml de solution de butyl lithium (BuLi) (à 1,6 M dans l'hexane) goutte à goutte à une solution refroidie à 0°C de 2,64 g (21 mmol) de 2-éthoxyméthylfurane dans 50 ml de THF anhydre. On ajoute ensuite 2,5 g de tetraméthyléthylènediamine (TMEDA). Le mélange est agité une demi-heure à température ambiante, puis refroidi à nouveau à 0°C. On ajoute également 1,9 g de diméthylformamide (DMF). L'agitation est ensuite poursuivie à température ambiante pendant 2 heures. La solution est versée dans 100 ml de solution saturée de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther diéthylique, les phases organiques sont réunies et séchées sur sulfate de sodium. L'éther est évaporé sous vide. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur silice, l'éluant est un mélange de pentane-éther (60-40). On obtient 0,52 g soit un rendement de synthèse de 17 p. cent avec une pureté de 92 p. cent, les 8 p. cent restants sont des résidus organiques non odorants (contrôle CPG/DO).

La structure de la molécule est contrôlée par une analyse en spectrophotométrie infrarouge, ainsi qu'une analyse RMN du proton :

IR : 1670, 1615 cm^{-1}

^1H RMN : 1,25 (3H, t, J = 7,0 Hz, CH_3) ; 3,60 (2H, q, J = 7,0 Hz, CH_2) ; 4,54 (2H, s, OCH_2) ; 6,52 (1H, d, J = 3,54 Hz, CH) ; 7,21 (1H, d, J = 3,54 Hz, CH) ; 9,62 (1H, s, CHO).

5) 2,5-furanedicarbaldéhyde

La synthèse est réalisée à partir de D-fructose selon la méthode de HARYATI (1992). La pureté totale du

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°4, 211-221
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

produit est de 85 p. cent, les 15 p. cent restants sont des résidus inodores (contrôle CPG/DO).

La structure de la molécule est contrôlée par une analyse RMN du proton :

^{1}H RMN : 7,34 (2H, s) ; 9,87 (2H, s).

Les cinq composés synthétisés dans ce travail ont tous été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection olfactive (CPG/DO). Ce procédé permet de vérifier la pureté des composés volatils odorants synthétisés selon les différents protocoles décrits plus haut.

VI - COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE-SPECTROMETRIE DE MASSE

On injecte 2 µl en mode splitless (rapport de division = 70, temps de fermeture : 30 s, température de l'injecteur : 230°C) sur une colonne capillaire de polyéthylène-glycol greffée chimiquement en silice fondue (Carbowax 20M, 50 m x 0,25 mm ; 0,25 µ ; BP-20TM, SGE) installée sur un chromatographe (HP5890) couplée à un spectromètre de masse quadripolaire (MSD HP5970b et 5972HP) travaillant en impact électronique (énergie d'ionisation : 70 eV ; température de la source : 250°C). 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.

VII - ANALYSE QUANTITATIVE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE-SPECTROMÉTRIE DE MASSE

À 100 ml d'échantillon, on ajoute 1 ml d'étalon interne (3-octanol à 100 mg/l dans l'alcool absolu) puis 5 g de $(NH4)_2SO4$. Le sulfate d'ammonium permet d'augmenter la force ionique de la solution et de limiter la solubilisation des composés dans l'eau. On procède alors à trois extractions successives par 10,5 et 5 ml de dichlorométhane (agitation magnétique pendant 10,5 et 5 min. à 700 rpm). Les phases organiques sont décantées et réunies pour être séchées sur sulfate de sodium, puis concentrées à froid sous flux d'azote jusqu'à 500 µl. On injecte 2 µl en mode splitless dans les mêmes conditions chromatographiques décrites plus haut.

VIII - VALIDATION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE

1) Linéarité

On détermine pour chaque substance le rapport de l'aire du pic de l'étalon interne (Hei) sur l'aire du pic de la substance considérée (Hs), en fonction de sa concentration. On procède par extraction de différentes solutions de référence de concentrations connues. Les gammes étalons s'étalent en moyenne de 10 µg/l à 100 mg/l pour la plupart des molécules étudiées. A 100 ml de solution de référence, on ajoute 100 µl d'étalon interne puis 5 g de sulfate d'ammonium. On extrait successivement par 10,5 et 5 ml de dichlorométhane. Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium avant d'être concentrées à froid sous flux d'azote jusqu'à 500 µl. Après injection, on détermine à partir des valeurs de Hs/Hei, l'équation de régression de la droite de calibration obtenue.

2) Répétabilité

Dix analyses sont répétées sur un même échantillon et par un même opérateur.

IX - DÉTERMINATION DES SEUILS DE PERCEPTION

Nous avons déterminé le seuil de perception de la 3-hydroxy-2-méthyl-4(H)-pyran-4-one (maltol), de la 2-hydroxy-3méthyl-2-cyclopentèn-1-one (cyclotène), de la 4-hydroxy-2,5-diméthyl-3(2*H*)-furanone (furanéol), de la γ-octalactone, de la γ-nonalactone, du 5-éthoxyméthylfurfural, de la 3-hydroxy-4,5-diméthyl-2(5*H*)-furanone (sotolon), de la 2-éthyl-5-méthyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone (sugarone), de la 4-hydroxy-5-méthyl-3(2*H*)-furanone (norfuranéol), du 2-furaldéhyde (furfural), du 5-méthylfurfural, de l'alcool furfurylique, du lévulinate d'éthyle, du furoate d'éthyle (éthyl-2-furoate), de la dihydro-3-hydroxy-4,4-diméthyl-2(3H)-furanone (pantolactone) et du glutarate de diéthyle. La méthodologie employée est celle décrite par BOIDRON *et al.* (1988). Les seuils décrits correspondent à la concentration minimale au dessous de laquelle 50 p. cent des dégustateurs ne font plus statistiquement la différence avec un témoin dans un test triangulaire. Il s'agit ici du seuil de détection et non du seuil de reconnaissance. Le dégustateur est capable de faire une différence mais pas forcément d'identifier correctement la nature du stimulus.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I - LINÉARITÉ ET RÉPÉTABILITÉ DE LA MÉTHODE DE DOSAGE

Les coefficients de détermination ont été obtenus à partir des linéarités du dosage de chaque molécule. Ils sont présentés dans le tableau I, ainsi que les recou-

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

TABLEAU I
Répétabilité et linéarité du dosage des composés volatils susceptibles d'intervenir dans l'arôme des vins doux naturels

Table I - Repeatability and linearity of quantitative analysis of volatil compounds that can interfere in sweet natural wine aroma

Composés volatils dosés sur colonne BP20 (Polaire)	Coefficient de variation* (%)	Rajouts dosés Taux de recouvrement moyen* (%)	Linéarité du dosage (Coefficient de détermination R^2)
furfural	3,7	98	0,9984
5-méthylfurfural	2,3	97	0,9985
acétylformoïne	17	mnd	mnd
alcool furfurylique	14	99	0,9928
lévulinate d'éthyle	2,5	99	0,9948
furoate d'éthyle	2,8	100	0,9968
glutarate de diéthyle	2,7	99	0,9985
cyclotène	6,1	99	0,9981
dihydromaltol	22	mnd	mnd
γ-octalactone	5,2	98	0,9709
éthoxyméthylfurfural	9,7	99	0,9995
maltol	5,8	99	0,9953
2,5-furandicarbaldéhyde	11,8	97	0,9969
furylhydroxyméthylcétone	5,9	97	0,9989
1-H-pyrrole carboxaldéhyde	13	98	0,999
sugarone (homofuranéol)	6,1	96	0,9961
norfuranéol	11,1	97	0,9889
DDMP**	18,6	106	0,9892
hydroxymaltol	4,9	94	0,9994
hydroxyméthylfurfural	9,9	103	0,9695
sotolon	9,8	95	0,9922
furanéol	14,3	101	0,9855
pantolactone	4,3	97	0,8200
γ-nonalactone	4	98	0,9985
éthoxybutyrolactone	3,2	100	0,9986

mnd = molécule non disponible ;
* dans une série de dix analyses d'un même vin doux naturel ; ** 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-méthyl-4H-pyran-4-one.

vrements moyens des rajouts dosés et les coefficients de variation. Les quantifications sont présentées avec l'intervalle de confiance (seuil de risque $\alpha = 5$ p. cent) propre au dosage de chaque molécule.

En l'absence des produits de références à un taux de pureté suffisant, le résultat du dosage du dihydromaltol et de l'isomaltol est exprimé en équivalent maltol ; l'acétylformoïne est exprimé en équivalent furanéol, composés disponibles dont la structure chimique est la plus proche des molécules étudiées.

II - DOSAGE ET INTERVENTION DANS L'ARÔME DES COMPOSÉS VOLATILS ÉTUDIÉS

Les résultats des différents dosages réalisés sur les Vidal grand cru en appellation Banyuls et les Terrats en appellation Rivesaltes sont présentés dans les tableaux II et III. Les seuils de perception olfactive mesurés pour différentes substances de référence sont répertoriés dans le tableau IV. À titre comparatif, nous avons analysé une série de Portos rouges (tableau V). Dans ces derniers, les concentrations des différents composés volatils dosés sont similaires à celles obtenues dans les vins doux naturels de type Banyuls et Rivesaltes.

Afin de mieux connaître l'impact de chaque molécule dans les vieux vins doux naturels, nous avons calculé les indices aromatiques I (exprimés en nombre d'unités olfactives NUO) pour chaque molécule considérée, grâce au rapport concentration de la substance (C) sur son seuil de perception en solution modèle de la substance (S) : $I = C/S$. L'impact aromatique d'une

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°4, 211-221
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

TABLEAU II
Dosage des différents composés volatils susceptibles d'intervenir dans l'arôme d'un Banyuls rouge (cuvée Henri Vidal, élaboré à partir de Grenache noir)

Table II - Quantitative analysis of different volatil compounds that can interfere in a red Banyuls aroma (vatful Henri Vidal, ebaborated from black Grenache)

Millésimes Âges	1995 3 ans	1990 8 ans	1988 10 ans	1981 17 ans	1968 30 ans	1950 48 ans	1915 83 ans
Dérivés furaniques (mg/l)							
furfural	2,7 ± 0,06	4,92 ± 0,1	4,56 ± 0,1	7,8 ± 0,1	**16 ± 0,3**	**80 ± 1,8**	**130 ± 3**
5-méthylfurfural	0,033 ± 4.10^{-4}	0,129 ± 2.10^{-3}	0,138 ± 2.10^{-3}	0,15 ± 2.10^{-3}	1 ± 0,01	11 ± 0,15	7 ± 0,097
alcool furfurylique	0,349 ± 0,03	0,054 ± 4.10^{-3}	0,157 ± 0,014	0,006 ± 5.10^{-4}	1,4 ± 0,12	6,6 ± 0,58	4 ± 0,35
hydroxyméthylfurfural	19,7 ± 1	34,5 ± 2	40 ± 2	87 ± 5	345 ± 21	956 ± 59	604 ± 37
éthoxyméthylfurfural	0,017 ±1.10^{-3}	**0,57 ± 0,034**	0,05 ± 0,003	**0,3 ± 0,018**	**1,24 ± 0,074**	**9,9 ± 0,59**	**8,21 ± 0,49**
2,5-furandicarbaldéhyde	0,201±15.10^{-3}	0,403 ± 0,029	0,514 ± 0,038	0,472 ± 0,035	1,222 ± 0,089	2,889 ± 0,21	1,875 ± 0,137
Esters (µg/l)							
lévulinate d'éthyle	50 ± 0,75	238 ± 3,5	155 ± 2	232 ± 3,7	465 ± 7	**1378 ± 21**	**4374 ± 66**
furoate d'éthyle.	15 ± 0,26	29 ± 0,5	27 ± 0,47	47 ± 0,8	47 ± 0,8	225 ± 4	794 ± 14
glutarate de diéthyle	20 ± 0,33	109 ± 1,8	82 ± 1,4	42 ± 0,7	108 ± 1,8	227 ± 3,8	227 ± 3,8
Dérivés énoliques (µg/l)							
dihydromaltola	24 ± 3,3	137 ± 18,6	122 ± 16,6	46 ± 6	57 ± 7,7	348 ± 47	52 ± 7
maltol	43 ± 1,5	92 ± 3	153 ± 5	92 ± 3	95 ± 3	340 ± 12	320 ± 11,5
cyclotène	7 ± 0,26	15 ± 0,57	13 ± 0,5	16 ± 0,6	24 ± 0,9	69 ± 2	56 ± 2
acétylformoïneb	296 ± 31	97 ± 10	142 ± 15	63 ± 7	241 ± 25	0	858 ± 89
furanéol	16 ± 1	0	0	15 ± 1	55 ± 5	**118 ± 10**	35 ± 3
sugarone	2 ± 0,108	2,6 ± 0,14	1,5 ± 0,081	5,5 ± 0,3	5 ± 0,27	29 ± 1,5	0
norfuranéol	193 ± 13	25 ± 1,7	38 ± 2,6	67 ± 5	247 ± 17	1285 ± 89	161 ± 11
sotolon	**25 ± 1,5**	**191 ± 12**	**310 ± 19**	**779 ± 47**	**168 ± 10**	**588 ± 36**	**1378 ± 84**
DDMP**	9000 ± 1035	12000 ± 1380	15000 ± 1725	6000 ± 690	7000 ± 805	13000 ± 1495	8000 ± 920
hydroxymaltol	1000 ± 30	1800 ± 55	200 ± 6	1700 ± 51	1700 ± 51	600 ± 18	10000 ± 304
Lactones (µg/l)							
γ-nonalactone	56 ± 1,4	54 ± 1,3	61 ± 1,5	**278 ± 7**	**102 ± 2,5**	**178 ± 4**	**175 ± 4**
pantolactone	690 ± 18	959 ± 26	262 ± 7	1193 ± 32	1158 ± 31	**2144 ± 57**	1658 ± 44
γ-octalactone	2 ± 0,06	3 ± 0,09	5 ± 0,16	3 ± 0,09	17 ± 0,54	10 ± 0,32	8 ± 0,25
éthoxybutyrolactone	251 ± 5	1585 ± 31	1845 ± 36	1163 ± 23	867 ± 17	1188 ± 23	**2961 ± 58**
Aldéhydes et cétones (µg/l)							
furylhydroxyméthylcétone	198 ± 7	431 ± 16	431 ± 16	776 ± 29	**1413 ± 52**	849 ± 31	**2876 ± 106**
1-*H*-pyrrolecarboxaldéhyde	23 ± 2	86 ± 7	93 ± 7	186 ± 15	172 ± 14	647 ± 53	529 ± 43

a : en équivalent maltol ; b : en équivalent furanéol ; **2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-méthyl-4H-pyran-4-one ;
en gras : concentrations supérieures au seuil de perception olfactive de la molécule considérée.

molécule donnée est jugé important lorsque son indice aromatique I est supérieur ou égal à 1.

1) Évolution des dérivés furaniques

Les principaux dérivés furaniques identifiés dans les vins doux naturels sont le furfural, le 5-méthylfurfural et le 5-hydroxyméthylfurfural. Les deux premiers possèdent une odeur évoquant « l'amande grillée », le troisième est inodore. L'alcool furfurylique est toujours présent en quantité inférieure à celle de l'aldéhyde et n'atteint jamais son seuil de perception. Le furfural, le 5-éthoxyméthylfurfural et le 5-hydroxyméthylfurfural augmentent considérablement au cours de l'élevage des vins doux naturels. Le seuil de perception du furfural est dépassé à partir de trente ans de vieillissement. Le furfural intervient donc significativement dans l'arôme des vieux vins doux naturels (figure 1).

Dans un précédent travail (CUTZACH *et al.*, 1998), nous avons montré que le 5-éthoxyméthylfurfural était corrélé au descripteur consensuel « café » utilisé lors des dégustations descriptives des vins doux naturels rouges. Les dosages réalisés montrent que les vieux Banyuls rouges, souvent caractérisés par un arôme « café » au vieillissement, présentent effectivement des concentrations en 5-éthoxyméthylfurfural plus impor-

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

TABLEAU III
Dosage des différents composés volatils susceptibles d'intervenir dans l'arôme des Rivesaltes

Table III - Quantitative analysis of different volatil compounds that can interfere in Rivesaltes aroma

Millésimes	Rivesaltes blancs (Grenache blanc et Macabeu)		Rivesaltes rouges (Grenache noir)	
	1997	1974	1995	1984
Dérivés furaniques (mg/l)				
furfural	2,5 ± 0,05	**22 ± 0,5**	2 ± 0,05	4 ± 0,1
5-méthylfurfural	0,116 ± 1,6.10^{-3}	0,759 ± 0,01	0,034 ± 4,7.10^{-4}	0,066 ± 9.10^{-4}
alcool furfurylique	1,6 ± 0,14	2,6 ± 0,23	0,718 ± 0,06	0,325 ± 0,03
hydroxyméthylfurfural	23,5 ± 1	206 ± 13	5 ± 0,3	21 ± 1
éthoxyméthylfurfural	0,007 ± 4.10^{-4}	**0,231 ± 0,014**	0,004 ± 2.4.10^{-4}	0,018 ± 0,001
2,5-furandicarbaldéhyde	0,058 ± 4,3.10^{-3}	0,665 ± 0,049	0,050 ± 3,7.10^{-3}	0,029 ± 2.10^{-3}
Esters (µg/l)				
lévulinate d'éthyle	14 ± 0,2	306 ± 4,6	18 ± 0,27	67 ± 1
furoate d'éthyle	14 ± 0,24	**1617 ± 28**	10 ± 0,17	14 ± 0,24
glutarate de diéthyle	9 ± 0,15	129 ± 2	22 ± 0,37	54 ± 0,9
Dérivés énoliques (µg/l)				
dihydromaltola	72 ± 9,8	110 ± 15	4 ± 0,54	3 ± 0,4
maltol	24 ± 0,8	307 ± 11	18 ± 0,65	12 ± 0,4
cyclotène	3 ± 0,11	20 ± 0,76	2 ± 0,07	3 ± 0,11
acétylformoïneb	218 ± 23	185 ± 19	72 ± 7	37 ± 4
furanéol	92 ± 8	**266 ± 24**	29 ± 2,5	14 ± 1
sugarone	**137 ± 7**	4 ± 0,22	5 ± 0,27	0
norfuranéol	1404 ± 97	128 ± 9	110 ± 7	37 ± 2
sotolon	**69 ± 4**	**413 ± 25**	0	**35 ± 2**
DDMP**	12000 ± 1380	14000 ± 1610	3000 ± 345	1600 ± 184
hydroxymaltol	700 ± 21	2300 ± 70	200 **± 6**	800 ± 24
Lactones (µg/l)				
γ-nonalactone	**197 ± 5**	64 ± 1,6	53 ± 1,3	32 ± 0,8
pantolactone	672 ± 18	273 ± 7	498 ± 13	557 ± 15
γ-octalactone	4 ± 0,13	3 ± 0,09	1,5 ± 0,04	2 ± 0,06
éthoxybutyrolactone	61 ± 1	1161 ± 23	55 ± 1	232 ± 4
Aldéhydes et cétones (µg/l)				
furylhydroxyméthylcétone	176 ± 6,5	795 ± 29	102 ± 3	162 ± 6
1-*H*-pyrrolecarboxaldéhyde	7 ± 0,6	69 ± 6	7 ± 0,6	9 ± 0,7

a : en équivalent maltol ; b : en équivalent furanéol ; **2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-méthyl-4H-pyran-4-one ;
en gras : concentrations supérieures au seuil de perception olfactive de la molécule considérée.

tantes que les autres vins doux naturels (tableau II). Les teneurs mesurées dans les Banyuls au-delà de trente ans d'âge, sont quatre fois plus importantes à celles des Portos analysés.

Par rapport aux aldéhydes furaniques, le 5-éthoxyméthylfurfural possède un seuil de perception olfactive plus bas. Cette molécule est caractérisée par une odeur évoquant à la fois, celle de la « noix rance » et de la « cannelle ». À partir de dix ans d'âge, les vins doux naturels possèdent systématiquement des teneurs supérieures à la valeur de son seuil de perception (figure 2).

Le 2,5-furanedicarbaldéhyde est caractérisé d'une odeur de « fruits cuits » à l'analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection olfactométrique, alors que le produit brut présente une odeur d'emmental rance. Ce composé est très peu odorant en solution synthétique à 18 p. cent. La teneur en cette molécule augmente régulièrement au cours du processus de vieillissement sans toute fois atteindre son seuil de perception olfactive.

2) Évolution des structures pyranones et furanones

Dans les vins doux naturels analysés, les teneurs en maltol et en cyclotène évoluent régulièrement avec

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°4, 211-221
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

TABLEAU IV
Seuils de perception olfactive de différents composés volatils susceptibles d'intervenir dans l'arôme des vins doux naturels
(solution synthétique à 18 p. cent d'alcool en volume et 100 g/l de sucre à pH 3,5)

Table IV- Olfactory perception threshold of different volatil compounds that can interfere in sweet natural wine aroma
(synthetic solution at 18 p. cent of alcool and 100 g/l of sugar at pH 3,5)

Composés volatils de référence	Seuils de perception olfactive pour 50 % des dégustateurs (en µg/l)
furfural	15000
5-méthylfurfural	16000
alcool furfurylique	15000
lévulinate d'éthyle	1000
furoate d'éthyle	1000
glutarate de diéthyle	5000
cyclotène	2000
γ-octalactone	35
éthoxyméthylfurfural	90
maltol	5000
furylhydroxyméthylcétone	1000
2,5-furanedicarbaldéhyde	5000
1-H-pyrrole carboxaldéhyde	5000
sugarone (homofuranéol)	55
norfuranéol	2000
sotolon	10
furanéol	120
pantolactone	2000
γ-nonalactone	70
éthoxybutyrolactone	2000

a : en équivalent maltol ; b : en équivalent furanéol ;
**2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-méthyl-4H-pyran-4-one ;
en gras : concentrations supérieures au seuil de perception olfactive de la molécule considérée.

l'âge. Ces molécules sont toujours présentes à des teneurs inférieures à la valeur de leurs seuils de perception. Ces deux composés récemment identifiés dans le bois brûlé pour leur arôme « grillé-caramel » (CUTZACH *et al.*, 1997) et dans les vins doux naturels (CUTZACH *et al.*, 1998) ne semblent donc pas intervenir individuellement dans la nuance « sucre brûlé » de l'arôme des vins doux naturels.

L'analyse par le couplage CPG/DO a montré que la 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (DDMP) et l'hydroxymaltol étaient responsables de deux zones aromatiques qualifiées de « sucre brûlé », « fruits cuits » ou « confiture » (CUTZACH *et al.*,

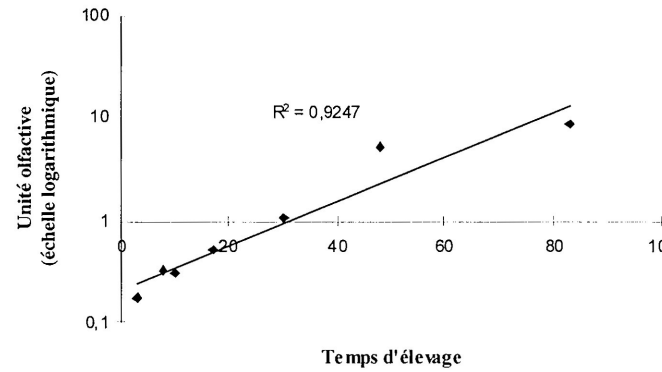


Fig.1- Évolution de l'impact aromatique du furfural au cours du vieillissement d'un Banyuls rouge

Fig.1 - Evolution of aromatic impact of furfural during the ageing of a red Banyuls

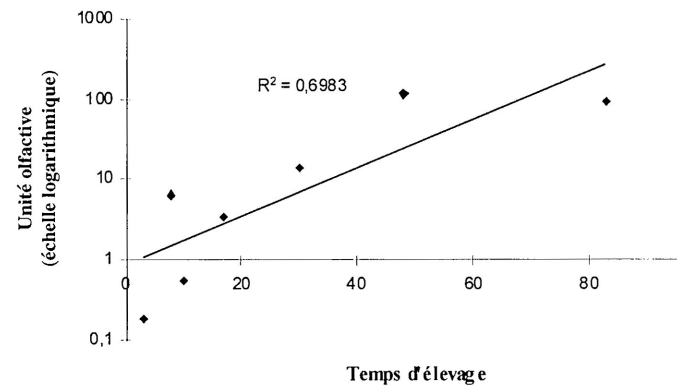


Fig. 2 - Évolution de l'impact aromatique du 5-éthoxyméthylfurfural au cours du vieillissement d'un Banyuls rouge

Fig. 2 - Evolution of aromatic impact of 5-ethoxymethylfurfural during the ageing of a red Banyuls

1998). Ces composés sont présents à des teneurs variant de 1 à 15 mg/l pour la 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4*H*-pyran-4-one et de 0,2 à 10 mg/l pour l'hydroxymaltol. Leur évolution n'est pas reliée à l'âge des vins. Dans les vins de Porto analysés, les teneurs en DDMP, en hydroxymaltol et en dihydromaltol sont, à âge voisin, deux à dix fois plus importantes que celles rencontrées dans les Banyuls et les Rivesaltes. Le dihydromaltol n'étant pas encore synthétisé et l'hydroxymaltol et la DDMP étant disponibles à un taux de pureté insuffisant, il ne nous a pas été possible de déterminer leurs seuils de perception olfactive.

Les quantités de furanéol dosées dans les vins doux naturels varient de façon aléatoire et ne semblent pas être liées au processus de vieillissement. Parmi les vins étudiés, seul le Rivesaltes blanc 1974 présente une teneur en furanéol supérieure à son seuil de perception (I = 2,2). L'acétylformoïne qui, après une déshydratation et

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

TABLEAU V
Dosage des composés volatils susceptibles d'intervenir dans une série de Portos de type Tawny

Table V - Quantitative analysis of volatil compounds that can interfere in Tawny Port

	Portos rouges			
	Rouge 1995	Tawny 1986	Tawny 1976	Tawny 1966
Dérivés furaniques (mg/l)				
furfural	2,7 ± 0,06	**15 ± 0,3**	**42 ± 0,9**	**53 ± 1,2**
5-méthylfurfural	0,112 ± 1,5.10^{-3}	0,724 ± 0,01	2,3 ± 0,03	3,7 ± 0,05
alcool furfurylique	1,9 ± 0,18	4 ± 0,35	4 ± 0,35	9 ± 0,8
hydroxyméthylfurfural	38 ± 2,3	128 ± 7,9	88 ± 5,4	88 ± 5,4
éthoxyméthylfurfural	0,004 ± 2.10^{-4}	**0,104 ± 6.10-3**	**0,378 ± 0,022**	**0,292 ± 0,017**
2,5-furandicarbaldéhyde	0,037 ± 3.10^{-3}	0,286 ± 0,021	1,020 ± 0,075	1,364 ± 0,1
Esters (µg/l)				
lévulinate d'éthyle	8 ± 0,12	113 ± 1,7	308 ± 4,6	323 ± 4,8
furoate d'éthyle	13 ± 0,22	33 ± 0,6	80 ± 1,4	91 ± 1,6
glutarate de diéthyle	16 ± 0,2	77 ± 1,3	212 ± 3,5	283 ± 4,7
Dérivés énoliques (µg/l)				
dihydromaltola	23 ± 3	226 ± 31	478 ± 65	1274 ± 173
maltol	27 ± 0,9	80 ± 3	243 ± 9	359 ± 13
cyclotène	3,5 ± 0,13	14 ± 0,5	48 ± 1,8	45 ± 1,7
acétylformoïneb	290 ± 30	630 ± 65	1100 ± 468	3400 ± 354
furanéol	65 ± 5,7	**148 ± 13**	32 ± 2,8	60 ± 5
Sugarone	0	0	0	0
norfuranéol	135 ± 9	126 ± 8	155 ± 10	198 ± 14
sotolon	0	**215 ± 13**	**530 ± 32**	**541 ± 33**
DDMP**	13000 ± 1495	48000 ± 5520	80000 ± 9200	135000 ± 15525
hydroxymaltol	1500 ± 45	11000 ± 334	8000 ± 243	13000 ± 395
Lactones (µg/l)				
γ-nonalactone	47 ± 1,1	**81 ± 2**	49 ± 1,2	64 ± 1,6
pantolactone	571 ± 15	1215 ± 32	1753 ± 47	**2215 ± 59**
γ-octalactone	0	3 ± 0,09	5 ± 0,16	4 ± 0,12
éthoxybutyrolactone	41 ± 0,8	559 ± 11	1223 ± 24	1282 ± 25
Aldéhydes et cétones (µg/l)				
furylhydroxyméthylcétone	175 ± 6	473 ± 17	**1446 ± 53**	**1913 ± 70**
1-*H*-pyrrolecarboxaldéhyde	11 ± 0,9	58 ± 4,7	167 ± 14	248 ± 20

a : en équivalent maltol ; b : en équivalent furanéol ; **2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-méthyl-4H-pyran-4-one ;
en gras : concentrations supérieures au seuil de perception olfactive de la molécule considérée.

une réduction peut donner du furanéol (LEDL et FRITSCH, 1984 ; SCHIEBERLE, 1992), est présent à des teneurs plus importantes dans les vins de Porto.

La sugarone, ou homofuranéol, est caractérisée par un arôme du type « sucre-brûlé ». Cette molécule n'est pas liée au processus de vieillissement des vins doux naturels et dépasse exceptionnellement son seuil de perception sans qu'aucune explication évidente puisse être fournie. Cette molécule est absente de la série de vins de Portos rouges analysés.

Le norfuranéol possède un arôme proche de celui de la sugarone. Ce composé est présent aussi bien dans les vieux que dans les jeunes vins doux naturels. Les teneurs mesurées dans les vins doux naturels n'atteignent jamais le seuil.

Le sotolon est bien connu pour son arôme de « curry » et de « noix » (DUBOIS *et al.*, 1976) et de toutes les molécules étudiées possède le seuil de perception le plus bas. Ce composé est bien corrélé aux arômes de « sucre-brûlé » et de « rancio » dans les vins doux naturels (CUTZACH *et al.*, 1998). Les teneurs dosées dépassent la valeur du seuil dans tous les vins analysés. La concentration et l'impact sensoriel du sotolon augmentent assez régulièrement avec le vieillissement (figure 3).

3) Évolution de certains esters

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

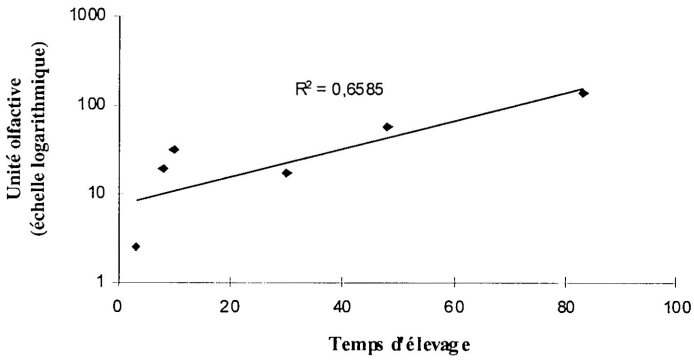


Fig.3 - Évolution de l'impact aromatique du sotolon au cours du vieillissement d'un Banyuls rouge

Fig.3 - Evolution of aromatic impact of sotolon during the ageing of a red Banyuls

Les esters éthyliques des acides glutarique, lévulinique et furoïque sont des molécules peu odorantes. Seul le lévulinate d'éthyle atteint son seuil de perception dans les Banyuls de 48 ans et de 83 ans d'âge, dans lesquels les concentration sont respectivement 1378 µg/l et 4374 µg/l. Les teneurs en ces composés augmentent régulièrement avec le temps et peuvent être utilisés comme des marqueurs du vieillissement des vins.

4) Évolution des lactones

La pantolactone et l'éthoxybutyrolactone ont des teneurs qui augmentent avec l'âge des vins doux naturels, mais les seuils de perception olfactives ne sont qu'exceptionnellement atteints. Parmi les γ-lactones, seule la γ-nonalactone à odeur de « pêche » dépasse son seuil de perception sans que les teneurs dosées puissent être reliées à l'âge du vin.

5) Évolution de quelques aldéhydes et cétones

La furylhydroxyméthylcétone et le 1*H*-pyrrolecarboxaldéhyde augmentent avec le vieillissement. La furylhydroxyméthylcétone à odeur « miellée » atteint son seuil de perception olfactive dans les vins les plus âgés.

CONCLUSION

Les dosages couplés au calcul des indices aromatiques permettent de préciser l'impact sensoriel des molécules identifiées dans notre précédent travail. À ce jour, nous avons identifié trois molécules qui possèdent indubitablement un rôle actif dans l'arôme des vieux vins doux naturels de type Banyuls et Rivesaltes. Le sotolon est présent à des teneurs au dessus de son seuil de perception dans tous les vins doux naturels analysés. En revanche, le furfural, le 5-éthoxyméthylfurfural, le 2,5-furanedicarbaldéhyde, la furylhydroxyméthylcétone, la γ-nonalactone, le lévulinate d'éthyle, la pantolactone et l'éthoxybutyrolactone présentent des concentrations supérieures à leurs seuils de perception uniquement dans les vieux vins doux naturels. Le furanéol atteint exceptionnellement son seuil de perception.

Certaines des molécules étudiées dans ce travail, telles que le dihydromaltol, l'acétylformoïne et l'hydroxymaltol, n'ont pas encore été synthétisées. Leurs seuils de perception olfactive font donc encore défaut. Les travaux en cours devraient permettre d'obtenir assez rapidement ces substances.

Un prochain travail étudiera plus spécifiquement les mécanismes de formation des composés identifiés au cours du vieillissement des vins doux naturels.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BOIDRON J.N., CHATONNET P. et PONS M., 1988. Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. *Connaissance Vigne et Vin*, **22**, 275-294.

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

CUTZACH I., CHATONNET P. et DUBOURDIEU D., 1998. Étude de l'arôme des vins doux naturels non muscatés. 1ère partie : Analyse qualitative de l'arôme des vins doux naturels de Banyuls et Rivesaltes rencontré au cours de leur vieillissement. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **32**, n°2, 99-110.

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.

HARYATI S., 1992. Valorisation chimique du D-fructose : Obtention et purification du 2,5-furane dicarboxaldehyde. *Thèse de Doctorat,* INP Toulouse, juillet 1992.

HIFE T.H., 1965. Acylal hydrolysis. The hydrolysis of γ-ethoxy-γ-butyrolactone. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 271.

KUWAMARA T. et TAKAHASHI H., 1969. Studies of the derivatives of epichlorhydrin. III. A new method of preparing γ- alkoxy-γ-butyrolactones. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 5, 1345.

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

MORIARTY R.M., BERGLUND B.A. et PENMASTA R., 1992. Direct a-hydroxylation of ketone under acidic

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

conditions using (bis(trifluoroacetoxy))iodobenzene. *Tetrahedron Letters*, **33**, 41, 6065.

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

VAN DEN OUWELAND G.A.M. et PEER H.G., 1970. Synthesis of 3,5-dihydroxy-2-methyl-5,6-dihydropyran-4-one from aldohexoses and secondary amine salts. *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, **89**, 750.

Reçu le 10 juin 1998 ; révisé le 5 octobre 1998 ;
accepté pour publication le 12 octobre 1998.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)