RÔLE DU SOTOLON DANS L'ARÔME DES VINS DOUX NATURELS. INFLUENCE DES CONDITIONS D'ÉLEVAGE ET DE VIEILLISSEMENT

ROLE OF SOTOLON IN THE AROMA OF SWEET FORTIFIED WINES. INFLUENCE OF CONSERVATION AND AGEING CONDITIONS

Isabelle CUTZACH*[1], P. CHATONNET** 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 ;
**Faculté d'Œnologie, Université Victor Segal Bordeaux II, 351, cours de la Libération, 33405 Talence cedex (France)

Résumé : L'arôme des vins doux naturels est très souvent caractérisé à la dégustation par le descripteur sensoriel « rancio ». La molécule responsable de cet arôme dans les vins doux naturels est identifié au sotolon (4,5-diméthyl-3-hydroxy-2(5H)-furanone). Selon sa teneur, cette molécule influence différemment l'arôme des vins. À moins de 300 µg/l, le sotolon participe au caractère « pruneau », alors qu'entre 300 et 600 µg/l, il est responsable du caractère « figue-sèche, fruits secs ». Au-delà de 600 µg/l, les vins doux naturels sont caractérisés par un arôme « rancio » typique. Un élevage oxydatif est indispensable à l'accumulation de fortes quantités de sotolon. À âge et conditions d'oxydation identiques, les vins doux naturels rouges présentent toujours des quantités de sotolon beaucoup plus faibles que celles rencontrées dans les vins doux naturels blancs. La présence de composés polyphénoliques, en ralentissant les phénomènes oxydatifs et en s'opposant à l'accumulation de l'éthanal indispensable à la formation du sotolon, explique les faibles quantités de cette molécule dans les vins rouges. Nous montrons que la formation du sotolon au cours de l'élevage et du vieillissement oxydatif des vins doux naturels dépend essentiellement de phénomènes chimiques.

Abstract : The aroma of the sweet fortified wines is often characterised by the « rancio » descriptor. According to the mode of conservation and the type of vine, the intensity of « rancio » character may vary notably.
The molecule responsible for this aroma in sweet fortified wines has been identified to the sotolon. According to its content, this molecule can influence differently the aroma of wines. Less than of 300 µg/l, sotolon takes part of « prune » aroma, whereas between 300 and 600 µg/l, it is responsible for the « dried prickly-pear, dried fruit » aroma. More than of 600 µg/l, the sweet natural wines are characterised by « rancio » character. An oxidising conservation is essential for high content of sotolon. An accidental oxidising during ageing in bottle, according for instance with a poor quality of the cork, may increase the formation of this compound in some sweet fortified wines. With the same age and for the same level of the oxidation, the red sweet natural wines have always a lower sotolon content than the whites. The presence of polyphenolic compounds, by slowing down oxidising phenomena and by reducing the accumulation of ethanal essential for the sotolon formation, explains the lower content of this molecule in the red wines. The sotolon formation in the sweet natural wines has been studied through many experimentations on wines and model solutions at the laboratory and the winery scales. We show that the formation of sotolon during conservation and oxidising ageing of sweet natural wines essentially depends on chemical phenomena.

Mots-clés : arômes, caractère « rancio », sotolon, vins doux naturels.

Key words : aromas, « rancio » character, sotolon, old sweet fortified wines.

INTRODUCTION

Le caractère « rancio », souvent associé à l'arôme de « noix rance » et de « torréfaction », est un des descripteurs les plus fréquents de l'arôme des vins doux naturels (TORRES *et al.*, 1991). Cependant tous les vins doux naturels n'évoluent pas de la même façon. En effet, selon leur mode de conservation, l'âge et le cépage d'origine, l'intensité du caractère « rancio » peut varier énormément.

L'origine du caractère « rancio » a été recherchée à plusieurs reprises dans les vins (CANTARELLI, 1967 ;

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

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°4, 223-233
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

DA SILVA FERREIRA et BERTRAND, 1995) et les spiritueux (MARCHE ET JOSEPH, 1975 ; VIDAL *et al.*, 1992). L'ensemble de ces travaux suggérait que les composés carbonylés, tels que les aldéhydes (saturés et a-insaturés) et les méthyl-cétones, étaient responsables du caractère « rancio ». Cependant, compte tenu des teneurs rencontrées et des seuils de perception des méthyl-cétones et des aldéhydes en question (WANDERLINDE *et al.*, 1992 ; VIDAL *et al.*, 1992), ces molécules interviennent finalement peu ou pas dans l'arôme des vins et des spiritueux considérés.

Les récentes études sur les vins doux naturels élaborés à partir de cépages non muscatés dans les appellations Banyuls, Rivesaltes ou Porto, ont permis d'identifier de nombreuses molécules intervenant dans leur arôme et d'en doser certaines (CUTZACH *et al.*, 1998a et b). Parmi celles-ci, la 4,5-diméthyl-3-hydroxy-2(5H)-furanone ou sotolon était bien corrélée à l'arôme de « sucre-brûlé » et « rancio » des vieux vins doux naturels blancs et rouges.

Le sotolon a été identifié antérieurement dans les vins jaunes du Jura (DUBOIS *et al.*, 1976) où il intervient significativement dans leur arôme (KOBAYASHI, 1989 ; MARTIN *et al.*, 1992 ; GUICHARD *et al.*, 1993). On retrouve également ce composé dans le vieux saké (TAKAHASHI *et al.*, 1976), dans la mélasse de sucre de canne (TOKITOMO *et al.*, 1980) et dans certains vins issus de raisins *botrytisés* (MASUDA *et al.*, 1984).

Dans ce travail, nous étudions l'impact sensoriel su sotolon dans l'arôme typique des vins doux naturels ainsi que les conditions de vinification et d'élevage propices à l'accumulation de cette molécule tant au laboratoire, en conditions modèles, qu'en cave, dans les conditions réelles d'élevage et de vieillissement des vins.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I - ORIGINE DES VINS DOUX NATURELS

Les vins doux naturels analysés sont élaborés à partir de Grenache noir pour l'appellation Banyuls et à partir de Grenache blanc et Macabeu pour l'appellation Rivesaltes (tableau I). L'arôme dominant des vins est décrit selon trois descripteurs, à savoir « pruneau », « figue sèche/fruits secs » et « noix-rancio » (CUTZACH *et al.*, 1998a), sur une échelle de 0 à 10 par un jury de huit experts entraînés.

Chacun des vins étudiés dans ce travail représente un mode de conservation particulier avec des niveaux

TABLEAU I
Vins doux naturels rouges et blancs analysés

Table I - Red and white sweet natural wines analysed

Vins doux naturels analysés	Temps d'élevage et type de contenant au moment de l'analyse
Cépages rouges	
Type « Rimatge »	
1997	8 mois en cuve
1994	3 ans en bouteille
1991	7ans en bouteille
1988	10 ans en bouteille
1986	12 ans en bouteille
1983	15 ans en bouteille
Type « Vidal »	
1997	1 mois en cuve
1997	8 mois en cuve
1990	6 ans en foudre
1988	8 ans en foudre
1982	8 ans en foudre
	8 ans en bouteille
1981	8 ans en foudre
	9 ans en bouteille
1968	8 ans en foudre
	22 ans en bouteille
1950	8 ans en foudre
	40 ans en bouteille
1915	8 ans en foudre
	75 ans en bouteille
Type « Rancio »	
1997	6 mois en cuve
	1 mois en barrique**
1995	6 mois en barrique**
1994	1 ans en barrique**
1993	2 ans en barrique**
1991	4 ans en barrique**
1965	5 ans en barrique**
	28 ans en foudre*
Cépages blancs	
1997	3 mois de cuve
1989	7 ans en demi-muid
	2 ans en bouteille
1986	7 ans en demi-muid
	5 ans en bouteille
1974	24 ans en demi-muid
1969	14 ans en demi-muid**
	15 ans en bouteille

*contenant situé dans un chai intérieur

**contenant situé sur des terrasses au soleil

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

d'oxydation différents. Dans l'appellation Banyuls, on distingue d'abord les « rimatges », élaborés comme les « vintages » à Porto, mais mis en bouteilles au printemps qui suit leur vinification ; ces vins ont la particularité d'évoluer en milieu réducteur. Le type « Vidal » ensuite, correspond à des vins subissant une oxydation ménagée en chai intérieur pendant plusieurs années avant d'être embouteillés. Ils doivent vieillir obligatoirement au moins trente mois sous bois. Les vins passent d'abord un an en cuve ciment puis sont mis en foudres (120 à 600 hl) avant les vendanges suivantes. Ils restent ensuite quatre ans en demi-muids (660 l) et sont à nouveau placés en tonneaux avant l'assemblage final. Tout au long de leur élevage, ces vins sont placés dans des contenants toujours en vidange où le volume d'air peut atteindre de 10 à 30 p. cent du volume total. Enfin, le type « rancio » correspond à des vins conservés pendant cinq ans sur des terrasses exposées au soleil. Dans ces conditions particulières, la température atteint 30°C au centre de la barrique et 60°C en surface ; les vins acquièrent les qualités organoleptiques typiques de l'arôme « rancio » des vins doux naturels et perdent simultanément beaucoup de leur couleur.

Les vins doux naturels blancs, élaborés à partir de Grenache blanc et de Macabeu, sont rencontrés dans l'appellation Rivesaltes et sont élevés comme le type « Vidal » de l'appellation Banyuls. Ils sont élevés dans des chais abrités dans des contenants en vidange (cuve ciment et vieille barrique en bois de chêne). Seuls quelques « rancios blancs » sont conservés dans des conditions extrêmes de conservation telles que celles décrites plus haut pour les vins rouges.

II - DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES

1) Dosage du sotolon et de l'acide α-cétobutyrique

A 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 $(NH_2)_2SO_4$. Le sulfate d'ammonium permet d'augmenter la force ionique de la solution et de diminuer la solubilité des composés dans l'eau. On procède à trois extractions successives par 10,5 et 5 ml de dichlorométhane (agitation magnétique pendant 10,5 et 5 min. à 700 r.p.m). 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 (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. L'acquisition est réalisée en fragmentométrie de masse sur les ions caractéristiques de chaque molécule recherchée. Le sotolon est dosé sur l'ion m/z 83 et l'acide α-cétobutyrique sur l'ion m/z 57 grâce à une gamme d'étalonnage préparée dans les mêmes conditions à l'aide des produits purs de référence fournis par Sigma-Aldrich Chimie (Saint-Quentin Fallavier, France).

2) Dosage de l'éthanal

La concentration en éthanal est déterminée par une méthode enzymatique spectrophotométrique. (Boehringer Mannheim, Cat.n° 668613). L'éthanal est oxydé en acide acétique en présence d'aldéhyde déshydrogénase et de NAD. La quantité de NADH formée est équivalente à la quantité d'éthanal présent dans le vin analysé. Le NADH est déterminé par son absorbance à la longueur d'onde de 340 nm. Les vins sont tous dilués au 1/10e dans l'eau distillée avant l'analyse.

III - ÉTUDE DE L'IMPACT SENSORIEL DU SOTOLON EN FONCTION DE SA CONCENTRATION

On ajoute des quantités croissantes et connues de sotolon (gamme de 10 à 1 010 µg/l) dans un jeune vin doux naturel blanc. Ces échantillons, représentant chacun 250 ml de vin, sont soumis à l'analyse sensorielle par un jury de 8 professionnels sensibilisés à la dégustation des vins doux naturels et à la description de leur typicité aromatique. On demande aux dégustateurs de noter pour chaque vin d'une part l'intensité globale, et d'autre part l'intensité des descripteurs sensoriels « pruneau », « figue » et « rancio, noix » sur une échelle de 0 à 10.

IV - ÉVALUATION DE L'INDICE AROMATIQUE DU SOTOLON

Afin de mieux apprécier l'impact du sotolon dans les vieux vins doux naturels, nous avons calculé son indice aromatique I (exprimé en nombre d'unité olfactives NUO), grâce au rapport concentration de la substance (C) sur seuil de perception en solution modèle de la substance (S) : I = C/S. L'impact aromatique d'une molécule donnée est jugé important lorsque son indice aromatique I est supérieur ou égal à 1. Le seuil de perception olfactive du sotolon est 10 µg/l (valeur mesurée pour 50 p. cent des dégustateurs) (CUTZACH *et al.*, 1998b).

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

V - ÉTUDE DE LA FORMATION DU SOTOLON EN MILIEU SYNTHÉTIQUE MODÈLE

1) Essais de formation en présence de thréonine

On prépare une solution synthétique à 18 p. cent vol. d'alcool, contenant 100 g/l de sucre, 5 mg/l de sulfate de fer et 5 g/l d'acide tartrique. Le pH est ajusté à 3,5 par NaOH 10N. On supplémente la solution modèle selon le protocole détaillé dans le tableau VII. Les échantillons représentent chacun 400 ml et sont placés dans des bouteilles en vidange de 750 ml, pendant quatre mois à 37°C et à l'abri de la lumière.

RÉSULTATS

I - TENEUR EN SOTOLON DANS DIFFÉRENTS VINS DOUX NATURELS

Les résultats de dosages sont rassemblés dans les tableaux II, III, IV,V. Les vins doux naturels rouges conservés sans oxydation, ou « rimatges », possèdent des teneurs en sotolon faibles et relativement constantes d'un millésime à l'autre (tableau II). Dans ces vins, la quantité de sotolon n'excède jamais 30 µg/l (I = 3) après 15 ans de vieillissement. À la dégustation, l'arôme « pruneau » est prédominant, et le caractère « rancio » n'est jamais perceptible.

A l'opposé, les vins doux naturels rouges, conservés en milieu oxydatif, présentent des teneurs en sotolon qui augmentent avec l'importance de l'oxydation et le temps de conservation (tableau III). Le même vin, conservé en bouteille d'une manière relativement étanche (1981a) ou nettement plus oxydé en raison d'un bouchon défectueux (1981b), contient des teneurs en sotolon très différentes. Le défaut d'étanchéité occasionné par le mauvais bouchage a entraîné une formation de sotolon trois fois supérieure à celle du vin bien bouché. Alors que la bouteille sans anomalie de bouchage est caractérisée par un arôme de « pruneau » typique des vins doux naturels rouges, la bouteille la plus oxydée, sans présenter par ailleurs de défaut, est caractérisée par un arôme intense de « figue » et de « noix-rancio ».

Les vins doux naturels rouges « rancios », conservés dans des conditions d'oxydation fortes, présentent les teneurs en sotolon les plus élevées (tableau IV). Le rancio 1965, caractérisé par un arôme « noix-rancio », possède une quantité de sotolon de 667 µg/l (I = 66,7). Les « rancios » 1995, 1994, 1993 et 1991, caractérisés par un arôme de « pruneau », présentent des teneurs en sotolon variant de 83 à 318 µg/l (I = 8,3 et 31,8).

À mode de conservation identique, les rancios doux blancs présentent des teneurs en sotolon toujours plus élevés que celle rencontrées dans les vins doux naturels rouges (tableau V). Seul le vin doux naturel 1969, contenant 1399 µg/l (I = 139,9) de sotolon, est véritablement typé « rancio » à la dégustation.

TABLEAU II
Teneur en sotolon dans des vins doux naturels rouges ayant subit une très faible oxydation au cours de leur élevage

Table II - Quantitative analysis of sotolon in red sweet natural wines which have comme under a small oxydation during ageing

Millésimes	Temps d'élevage et type de contenant au moment de l'analyse	Sotolon (µg/l)
1997	8 mois en cuve	18
1994	3 ans en bouteille	15
1991	7ans en bouteille	13
1988	10 ans en bouteille	20
1986	12 ans en bouteille	29
1983	15 ans en bouteille	26

TABLEAU III
Teneur en sotolon dans des vins doux naturels rouges ayant subit une oxydation ménagée au cours de leur élevage
(Banyuls grand cru Vidal, conservation en chai intérieur)

Table III - Quantitative analysis of sotolon in red sweet natural wines which have comme under a medium oxydation during ageing

Millésimes	Temps d'élevage et type de contenant au moment de l'analyse	Sotolon (µg/l)
1997	1 mois en cuve	0
1997	8 mois en cuve	17
1990	6 ans en foudre	191
1988	8 ans en foudre	310
1982	8 ans en foudre 8 ans en bouteille	171
1981a	8 ans en foudre 9 ans en bouteille	252
1981b	8 ans en foudre 9 ans en bouteille*	779
1968	8 ans en foudre 22 ans en bouteille	168
1950	8 ans en foudre 40 ans en bouteille	588
1915	8 ans en foudre 75 ans en bouteille	1378

* bouteille avec bouchon défectueux

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

II - DOSAGE DU SOTOLON DANS LES VINS SECS OXYDÉS

A titre comparatif, nous avons analysé des « rancios » secs rouges et blancs (tableau VI). Dans ces derniers, les concentrations en sotolon dosées sont identiques à celles mesurées dans les vins doux naturels de type Banyuls et Rivesaltes. Les blancs sont toujours plus oxydés que les rouges dans des conditions de conservation similaires. Sur un assemblage effectué à partir de vins d'une dizaine d'années (88-90) conservés avec une oxydation ménagée, le vin blanc présente une concentration en sotolon trois fois plus importante que celle mesurée dans le vin rouge.

TABLEAU IV
Teneur en sotolon dans des vins doux naturels rouges ayant subit une très forte oxydation au cours de leur élevage
Banyuls rancios doux, conservation en barriques au soleil pendant quatre ans

Table IV - Quantitative analysis of sotolon red sweet natural wines which have comme under a strong oxydation during ageing

Millésimes	Temps d'élevage et type de contenant au moment de l'analyse	Sotolon (µg/l)
1997	6 mois en cuve*	17
	1 mois en barrique**	
1995	6 mois en barrique**	83
1994	1 ans en barrique**	104
1993	2 ans en barrique**	270
1991	4 ans en barrique**	318
1965	5 ans en barrique**	667
	28 ans en foudre*	

*contenant situé dans un chai intérieur
* contenant situé sur des terrasses au soleil

TABLEAU V
Teneur en sotolon dans des vins doux naturels blancs (en appellation Rivesaltes)

Table V - Quantitative analysis of sotolon in white sweet natural wines

Millésimes	Temps d'élevage et type de contenant au moment de l'analyse	Sotolon (µg/l)
	Rancios	
1989*	7 ans en demi-muid	252
	2 ans en bouteille	
1986	7 ans en demi-muid	445
	5 ans en bouteille	
1969**	14 ans en demi-muid	1399
	15 ans en bouteille	
	Rivesaltes	
1997	3 mois en cuve	14
1974***	24 ans en demi-muid	596

*Rancio tuilé élaboré à partir de 50 p. cent de cépage rouge et 50 p. cent de cépage blanc
**forte oxydation : conservation au soleil d'une durée d'un an et le volume en vidange représente 30 p. cent du volume total.
***oxydation ménagée en chai intérieur, le volume en vidange représente 15 p. cent du volume total.

III - ÉVOLUTION DE L'IMPACT SENSORIEL DU SOTOLON EN FONCTION DE SA CONCENTRATION

Les figures 1, 2 et 3 présentent les corrélations existant entre la teneur en sotolon des vins doux naturels analysés et l'intensité des descripteurs « rancio », « figue » et « pruneau » notées à la dégustation sur une échelle de 0 à 10. Les vins doux naturels typés « rancio », « sucre-brûlé », présentent tous des concentrations en sotolon supérieures à 600 µg/l ($I \geq 60$). Ceux caractérisés par un arôme « figue sèche », présentent des teneurs comprises entre 300 et 600 µg/l ($30 < I < 60$).

Afin de confirmer les résultats précédents, un jury de huit personnes a dégusté un vin doux naturel blanc

TABLEAU VI
Teneur en sotolon dans des vins rouges et blancs secs ayant subit une oxydation au cours de leur élevage
(assemblage de vins secs en appellation Banyuls pour les rouges et en appellation Rivesaltes pour les blancs)

Table VI - Quantitative analysis of sotolon in red and white dry wines which have come under an oxydation during ageing

Assemblages	Temps d'élevage et type de contenant au moment de l'analyse	sotolon (µg/l)
	Vins rouges secs	
A 1991	6 ans en demi-muid	249
	1 ans en bouteille	
T01 1994	4 ans en demi-muid	88
T02 85-90	plus de 7 ans en demi-muid*	128
T03 88-90	plus de 7 ans en demi-muid*	101
T04 88-90	plus de 7 ans en demi-muid*	189
T05 85-90	plus de 7 ans en demi-muid**	428
T06 89	plus de 7 ans en demi-muid**	327
T07 88-90	plus de 7 ans en demi-muid**	392
	Vins blancs secs	
88-90	plus de 7 ans en demi-muid*	562
85-90	plus de 7 ans en demi-muid*	572

*oxydation ménagée, la quantité d'oxygène représente 10 p. cent du volume total du demi-muid.
**oxydation forte, la quantité d'oxygène représente 30 p. cent du volume total du demi-nuid.

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°4, 223-233
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

dans lequel nous avons ajouté des quantités croissantes de sotolon. La figure 4 présente l'évolution de l'intensité odorante des descripteurs « pruneau », « figue sèche » et « rancio-noix » notées à la dégustation. Les échantillons contenant entre 10 et 310 µg/l de sotolon (1 < I < 31) sont notés avec le descripteur « pruneau » le plus intense. La concentration de 310 µg/l (I # 31) correspond au maximum de l'intensité aromatique du descripteur « pruneau ». Les concentrations en sotolon comprises entre 310 et plus de 510 µg/l (31 < I < 51) influencent nettement le descripteur « figue sèche ». Enfin les vins doux naturels contenant au moins 810 µg/l (I > 60) de sotolon sont caractérisés par un arôme « rancio-noix » typique.

Ces résultats confirment parfaitement ceux obtenus lors de la dégustation systématique des différents vins doux naturels analysés. Le sotolon intervient très significativement dans l'arôme de tous les vins doux naturels rouges et blancs âgés. L'arôme apporté par cette molécule est décrit différemment selon sa teneur.

IV - ÉTUDE DE LA FORMATION DU SOTOLON

1) Formation du sotolon dans les vins doux naturels

Le sotolon peut être formé chimiquement par l'aldocondensation de l'acide α-cétobutyrique produit par la désamination biochimique de la thréonine, avec l'éthanal provenant de l'oxydation de l'éthanol, selon la figure 5 (SULSER *et al.*, 1967 ; PHAM *et al.*, 1995). Au cours du vieillissement oxydatif, l'éthanol se trans-

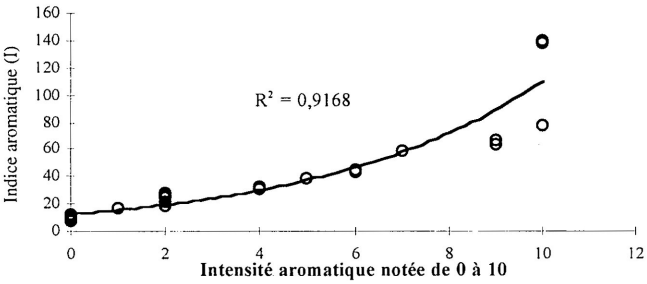


Fig. 1 - Corrélation entre la teneur en sotolon et l'intensité de l'arôme « rancio-noix » notée à la dégustation

Fig. 1 - Correlation between the content of sotolon and the intensity of « rancio-noix » aroma during tasting

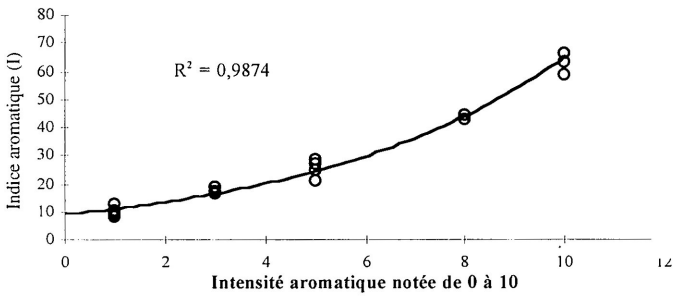


Fig. 2 - Corrélation entre la teneur en sotolon et l'intensité de l'arôme « figue-sèche »

Fig.2 - Correlation between of content of sotolon and the intensity of « prickly pear dried » aroma

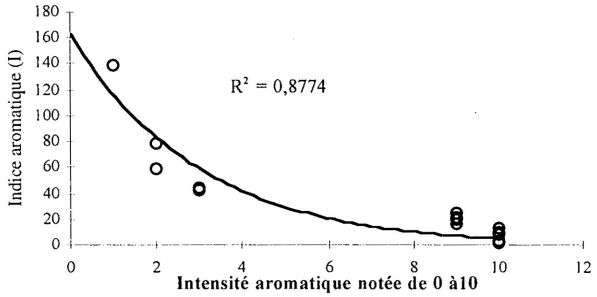


Fig. 3 - Corrélation entre la teneur en sotolon et l'intensité de l'arôme « pruneau » notée à la dégustation

Fig. 3 - Correlation between of content of sotolon and the intensity of « prune » aroma during tasting

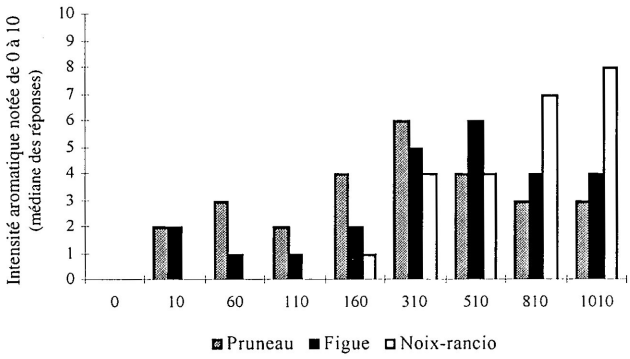


Fig. 4 - Intensité aromatique des descripteurs consensuels « pruneau », « figue sèche » et « noix-rancio » notées à la dégustation d'un vin doux naturel blanc additionné de quantités croissantes en sotolon

Fig. 4 -Aromatic intensity of three descriptors : « prune » « prickly pear dried » aroma during tasting

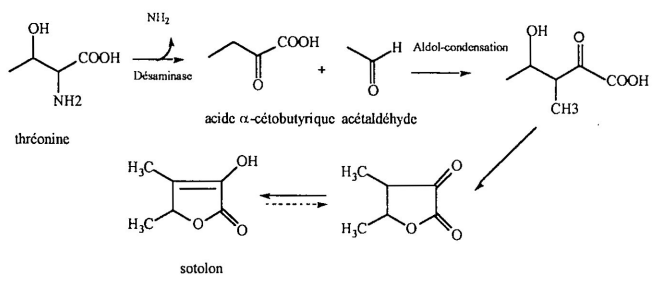


Fig. 5 - Formation biochimique du sotolon d'après PHAM *et al.*, 1995

Fig.5 - Biochemical formation of sotolon from PHAM *et al.*, 1995

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

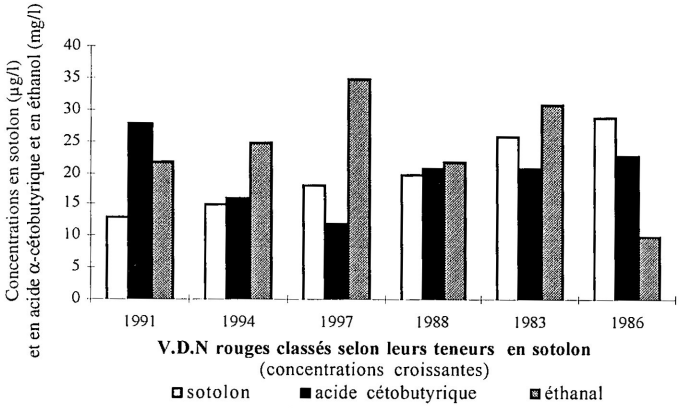


Fig. 6 -Evolution du sotolon, de l'acide α-cétobutyrique et de l'acétaldéhyde dans des Banyuls rouges
(Rimatges : conservation en milieu réducteur).

Fig. 6 - Evolution of sotolon, α-cétobutyric acid and acetaldehyd in red Banyuls
(Rimatges : small oxydation)

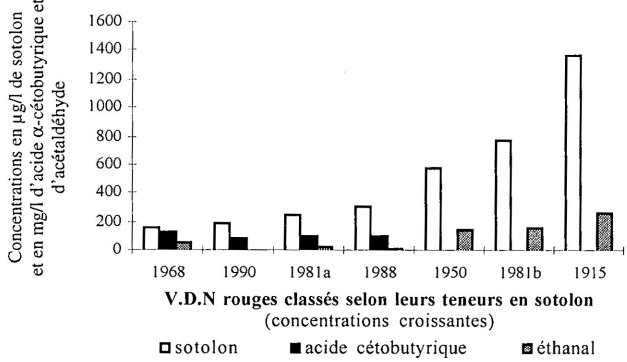


Fig. 7 - Evolution du sotolon, de l'acide α-cétobutyrique et de l'acétaldéhyde dans des Banyuls rouges
(Vidal : conservation en oxydation ménagée)

Fig. 7 - Evolution of sotolon, α-cétobutyric acid and acetaldehyd in red Banyuls
(Vidal : medium oxydation)

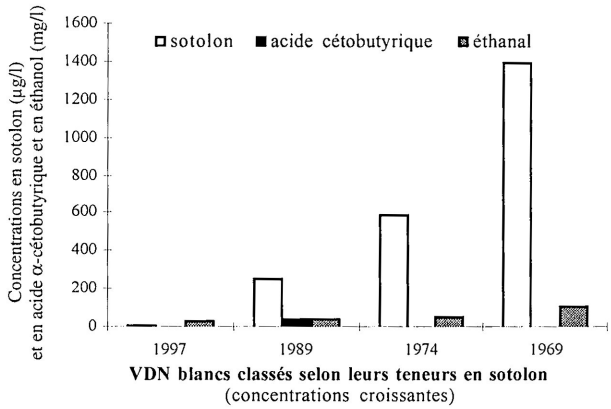


Fig.8 - Evolution du sotolon, de l'acide α-cétobutyrique et de l'acétaldéhyde dans des vins doux naturels blancs
(oxydation ménagée et forte).

Fig.8 - Evolution of sotolon, α-cétobutyric acid and acetaldehyd in white sweet natural wines

forme chimiquement en éthanal (CANTARELLI, 1967, WILDENRADT et SINGLETON, 1974) et permet, en absence de dioxyde de soufre, la formation du sotolon. Il est important de préciser que les vins doux naturels sont toujours élevés en milieu oxydatif, sans voile de levure.

Nous avons dosé l'acide α-cétobutyrique, l'éthanal et le sotolon dans les vins précédemment analysés. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 6, 7 et 8.

En milieu réducteur la teneur en acide α-cétobutyrique dosable évolue peu (figure 6). En milieu oxydant, la teneur en acide α-cétobutyrique est inversement proportionnelle à celle du sotolon (figure 7 et 8). Ainsi, les « Rimatges » sont caractérisés par de faibles concentrations en sotolon et des quantités relativement importantes d'acide α-cétobutyrique ; les teneurs en éthanal ne sont pas en relation avec la durée de vieillissement des vins.

En milieu oxydant, la teneur en éthanal augmente linéairement avec le degré d'oxydation et la teneur en sotolon. L'éthanal, toujours abondant, ne limite jamais la formation du sotolon. Ce sont les teneurs en acide α-cétobutyrique disponibles qui déterminent la formation du sotolon dans les vins.

Les teneurs en sotolon augmentent toujours avec l'âge des vins rouges (figure 7) et des vins blancs (figure 8). Mais à âge égal, les teneurs dosables sont toujours plus importantes dans les vins doux naturels blancs.

2) Étude de la formation du sotolon par voie chimique en milieu modèle

Les essais en solutions synthétiques placées à l'étuve sont analysés au bout de quatre et six mois de conservation (tableau VII). Quelles que soient les conditions, on assiste à la formation d'acide α-cétobutyrique dans les différents milieux. Cet acide peut se former à partir de la thréonine par voie purement chimique selon la voie décrite par TAKAHASHI *et al.* (1976) (figure 9). La dégradation de la thréonine en présence d'acides organiques aboutit à la formation de l'éthanal, de la glycine et de l'acide α-cétobutyrique. L'acide fumarique et malique, naturellement présents dans les vins, sont les acides organiques permettant, avec la thréonine, les formations de sotolon les plus importantes (TAKAHASHI *et al.*, 1976). En revanche, selon ce même auteur la dégradation acide de la thréonine en présence de glucose produit de très faibles quantités de sotolon.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

Dans nos essais, le sotolon n'est détectable que dans les solutions synthétiques contenant de la thréonine conservées en présence d'oxygène.

La présence de composés polyphénoliques influence peu la formation du sotolon. En revanche, après six mois de conservation en présence de ces mêmes polyphénols, les concentrations en acide α-cétobutyrique sont toujours moins importantes. La formation de l'acide α-cétobutyrique semble donc influencée par des réactions d'oxydation purement chimique, ralentie en présence des catéchines. Au vu de ces résultats, on peut envisager que la dégradation oxydative du glucose et du fructose en milieu acide puisse aboutir à l'acide α-cétobutyrique puis au sotolon après réaction avec l'éthanal.

TABLEAU VII
Évolution du sotolon et de l'acide α-cétobutyrique dans une solution synthétique placée à 37°C en présence et en absence d'oxygène

Table VII - Evolution of sotolon and of α-cetobutyric acid in a synthetic solution at 37 °C with and without oxygen

Conditions de conservation	Essais en milieu modèle (éthanol à 18 % vol., 100 g/l de glucose, 5 mg/l de sulfate de fer, 5 g/l d'acide tartrique pH à 3,5)	4 mois		6 mois	
		sotolon (ng/l)	acide α-cétobutyrique (mg/l)	sotolon (ng/l)	acide α-cétobutyrique (mg/l)
En absence d'oxygène	Essai A (témoin, milieu modèle)	0	1,9	0	4,0
	Essai B thréonine (10 mg/l)	0	2,8	0	5,0
	Essai C catéchine (1 g/l) et épicathéchine (1 g/l)	0	2,0	0	4,0
	Essai D thréonine (10 mg/l), catéchine (1 g/l) et épicathéchine (1 g/l)	0	3,0	0	3,0
En présence d'oxygène	Essai E (témoin, milieu modèle)	0	1,3	0	1,8
	Essai F thréonine (10 mg/l)	traces	2,6	traces	5,0
	Essai G catéchine (1 g/l) et épicathéchine (1 g/l)	0	1,8	0	1,0
	Essai H thréonine (10 mg/l), catéchine (1 g/l), et épicathéchine (1g/l)	0	3,1	1300	1,5
	Essai I thréonine (10 mg/l), catéchine (1 g/l), épicathéchine (1 g/l), trihydroxybutyrophénone (200 mg/l)	3200	3,1	8000	1,7

traces: teneur en sotolon inférieure à 1µg/l

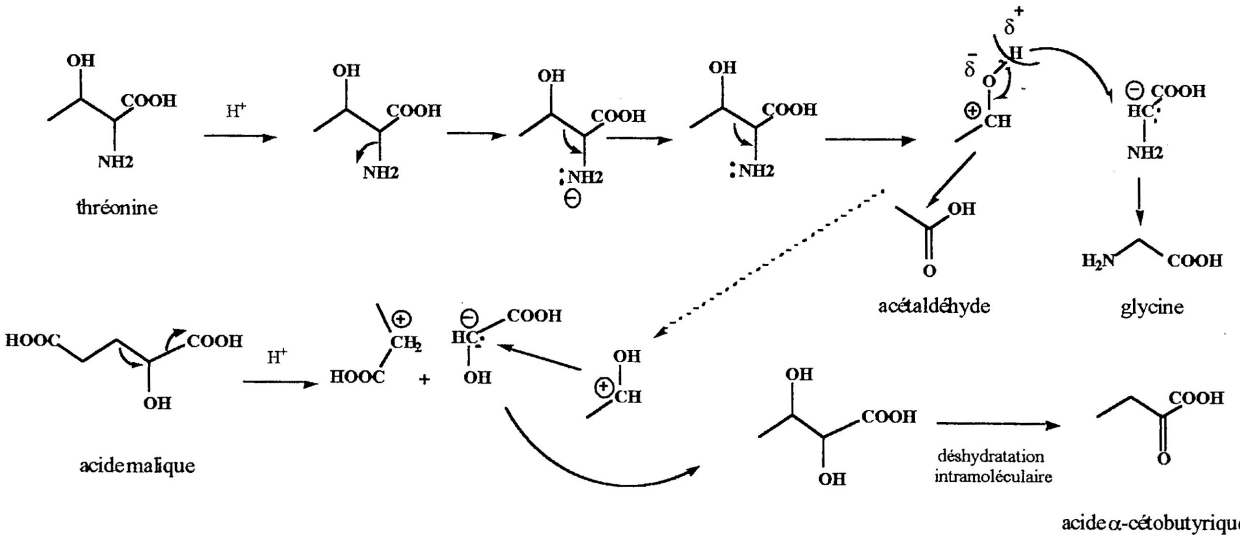


Fig. 9 - Désamination chimique de la thréonine

Fig. 9 - Chemical desamination of the theronine

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

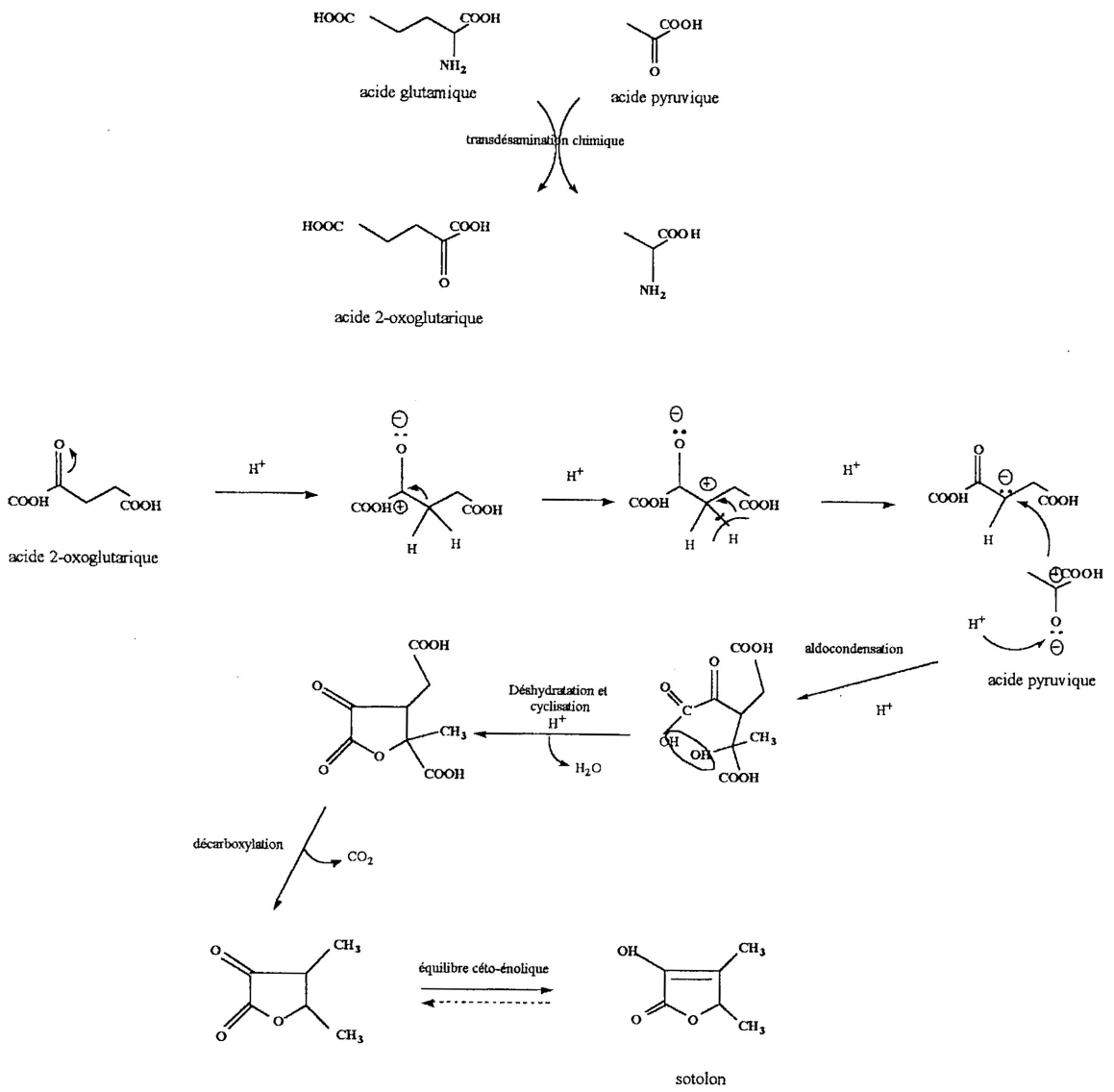


Fig. 10 - Formation par voie chimique du sotolon à partir de l'acide glutamique et de l'acide pyruvique d'après KOBAYASHI, 1989

Fig. 10 - Chemical formation of sotolon from glutamic acid and the pyruvic acid from KOBAYASHI, 1989

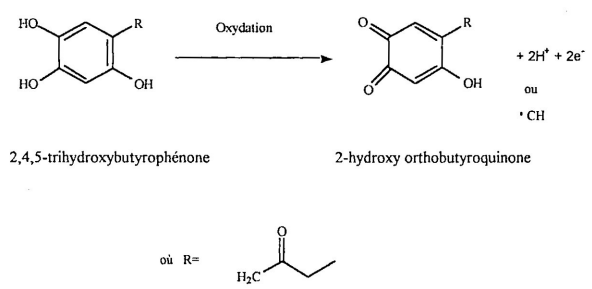


Fig. 11 - Oxydation de la 2, 4, 5-trihydroxybutyrophérone

Fig. 11 - Oxidation of the 2, 4, 5-trihydroxybutyropheron

Le sotolon pourrait également se former par l'aldocondensation de l'acide oxo-glutarique, *via* l'acide glutamique, avec l'acide pyruvique (KOBAYASHI, 1989 ; figure 10).

La solution modèle contenant à la fois la catéchine, l'épicathéchine, la thréonine et la trihydroxybutyrophénone (THBP) possède la plus grande quantité de sotolon. De part sa structure moléculaire, la THBP peut former des liaisons hydrogènes intermoléculaires par l'intermédiaire de ses groupes hydroxyls. Elle peut également former au pH du vin des quinones en présence de radicaux libres oxygénés générés par son oxydation (figure 11). La formation de ces quinones explique le

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°4, 223-233
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

caractère pro-oxydant de cette molécule au-delà d'un certain stade d'oxydation.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons essayé de préciser l'impact aromatique du sotolon dans les vins doux naturels, ainsi que les voies de formations possibles de ce composé.

Dans un premier temps, nous avons montré que l'impact sensoriel de cette substance évolue fortement selon son niveau de concentration. A moins de 300 µg/l ($I < 30$), concentration classique du sotolon dans les vins doux naturels rouges conservés en oxydation ménagée, ce composé est responsable, pour une bonne part, du caractère « pruneau » caractérisant l'arôme de ces produits. C'est le cas des « rimatges » ou des « vintages », toujours conservés à l'abri de l'air. Même si cette molécule participe à l'arôme de ces vins, elle n'est pas à elle seule responsable de leur typicité. Entre 300 et 600 µg/l ($30 < I < 60$), cette même molécule est responsable du caractère « figue sèche, sucre brûlé » typique des vins doux naturels blancs et des vins doux naturels rouges plus âgés et surtout des conservations en milieu oxydant fort. Enfin, les « rancios », où l'oxydation est volontairement très forte, et accélérée par élévation de la température, présentent toujours les plus fortes teneurs en sotolon. Au-delà de 600 µg/l ($I \geq 60$), le sotolon est responsable du caractère « rancio » typique des vieux vins doux naturels blancs et des rancios secs fortement oxydés.

À âge et conditions d'oxydation comparables, les vins doux naturels rouges contiennent des quantités de sotolon toujours inférieures à celles des vins blancs. Cette inégalité, qui explique en partie les différences aromatique entre les vins doux naturels blancs et les vins doux naturels rouges, doit son origine à la présence en quantité importante de composés polyphénoliques dans les vins rouges. Ces polyphénols s'opposent à l'oxydation brutale en piégeant les radicaux oxydants formés sous l'action de l'oxygène de l'air. Les phénomènes d'oxydation sont bien au cœur de la formation du sotolon.

La formation du sotolon peut faire appel à différents mécanismes. Le premier met en jeu la condensation de l'éthanal avec l'acide α-cétobutyrique, le second l'aldocondensation de l'acide oxoglutarique avec l'acide pyruvique. En ce qui concerne la première réaction, l'éthanal se forme chimiquement par la peroxydation de l'éthanol du vin en présence d'oxygène selon les mécanismes bien connus. L'acide α-cétobutyrique, facteur limitant de la synthèse du sotolon, peut se former selon trois voies ; la plus connue est biochimique. Les levures peuvent transformer la thréonine en acide α-cétobutyrique grâce à l'action d'une déaminase. Cependant, dans les vins doux naturels qui nous intéressent, aucun développement de levure n'intervient pendant l'élevage ou le vieillissement en raison du titre alcoométrique important de ces produits. La formation du sotolon à partir de la thréonine ne peut donc faire appel qu'à une déamination purement chimique.

La formation du sotolon par aldoconsensation de l'acide oxoglutarique et pyruvique reste à être démontrer dans les conditions d'acidité du vin. En revanche, nous montré que de l'acide α-cétobutyrique pouvait se former dans les solutions modèles contenant des sucres et pas de thréonine. L'acide tartrique du raisin, ou encore l'acide lévulinique formé par dégradation thermique des sucres ou pendant la fermentation alcoolique, mais encore l'acide glucuronique provenant de l'oxydation du glucose, pourraient être à l'origine de l'acide α-cétobutyrique apparaissant dans ces conditions.

La présence de composés polyphénoliques aux propriétés anti-oxydantes diminue la formation de l'acide α-cétobutyrique. A l'opposé, la trihydroxy-butyrophénone (THBP) agit comme un pro-oxydant extrêmement favorable à la formation du sotolon et de l'acide α-cétobutyrique.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail permet de mieux comprendre la formation du sotolon, molécule clé de l'arôme des vins doux naturels en général et du caractère « rancio » en particulier. Les données expérimentales fournies pourront aider à mieux maîtriser les conditions d'élevage et de vieillissement oxydatif indispensables à l'élaboration des vins doux naturels. En outre, les observations effectuées dans ce travail permettent de fournir pour la première fois une interprétation moléculaire de la modification de l'arôme des vins en bouteille suite à un défaut d'obturation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CANTARELLI C., 1967. Etude de la madérisation et de sa prévention dans les vins blancs. Fermentations et vinifications. *2e Symp. Int. Œnologie*, Bordeaux-Cognac. 391-407.

CUTZACH I., CHATONNET P. et DUBOURDIEU D., 1998a. 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.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

CUTZACH I., CHATONNET P., HENRY R., PONS M. et DUBOURDIEU D., 1998b. Etude de l'arôme des vins doux naturels non muscatés. 2e Partie : Dosage de certains composés volatils intervenant dans l'arôme des vins doux naturels au cours de leur vieillissement. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **32**, n°2, 99-110.

DA SILVA FERREIRA A.C. et BERTRAND A., 1995. Evolution de quelques constituants du vin de Porto au cours du vieillissement. Etude particulière des composés carbonylés. *In : Œnologie 95*. Lonvaud Funel, Ed. Lavoisier Tec & Doc, 520-523.

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

GUICHARD E., PHAM T. T. et ETIEVANT., 1993. Mise au point d'une méthode rapide de dosage du sotolon, molécule clé pour l'arôme des vins jaunes du Jura. Connaissance aromatique des cépages et qualité des vins. *Acte du Symp. Int.*, Montpellier, 360- 365.

KOBAYASHI A., 1989. Sotolon. Identification, formation, and effect on flavor. *In « Flavor chemistry ; trends and development », ACS Symposium Series 388*, American Chemical Society : Washington DC, 49-59

MARCHE M. et JOSEPH E., 1975. Etude théorique sur le Cognac et son vieillissement. *Rev. Fr. Œnol.*, **57**, 1-106.

MARTIN B., ETIEVANT P.X., LE QUERE J.L. et SCHLICH P., 1992. More clues about sensory impact of sotolon in some flor sherry wines. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 475-478.

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

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.

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(5H)-furanone, a burnt flavoring compounds from aged sake. *Agric. Biol. Chem.*, **40**, n°2 , 325-330.

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**, 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.

VIDAL J.P., MAZEROLLES G., ESTREGUIL S. et CANTAGREL R., 1992. Analyse quantitative de la fraction carbonylée volatile des eaux-de-vie de Cognac. *In : Élaboration et Connaissances des Spiritueux. Recherche de la qualité. Tradition et Innovation.* Cantagrel, ed. Lavoisier Tec & Doc, 529-537.

WANDERLINDE R., BERTRAND A. et SEGUR M. C., 1992. Dosages des aldéhydes dans les eaux-de-vie. *In : Élaboration et Connaissances des Spiritueux. Recherche de la qualité. Tradition et Innovation. Cantagrel, ed. Lavoisier Tec & Doc*, 506-511.

WILDENRADT H. L. et SINGLETON V. L., 1974. The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging. *Am. J. Enol. Vitic.*, **25**, 119-126.

Manuscrit reçu le 30 octobre 1998
accepté pour publication le 30 novembre 1998.

 ©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)