

Denis Dubourdieu\* - Valérie Lavigne-Cruege\*\*

\*Faculté d'œnologie de Bordeaux

\*\* chargée de recherches pour la Sté Seguin-Moreau, détachée à la Faculté d'Oenologie

## I - INTRODUCTION

L'addition à des jus de fruits de peptides ou acides aminés soufrés pour prévenir leur brunissement et la détérioration de leurs arômes, a depuis longtemps été envisagée (Molnar-Perl et Friedman, 1990 ; Naim *et al.*, 1993, 1997) et testée avec succès.

Comme les jus de fruits, certains vins blancs secs peuvent manifester au cours de leur vieillissement une évolution aromatique défectueuse, qui se caractérise par la perte des arômes fruités du vin jeune, et l'apparition de nuances plus lourdes rappelant la cire, la naphthaline, ou encore l'encaustique. Ce vieillissement prématuré de l'arôme des vins blancs secs s'accompagne d'ailleurs, le plus souvent d'une modification de leur couleur, et en particulier d'une augmentation de la teinte jaune, orangée.

La fréquence de ce défaut dans les vins blancs secs, et le handicap commercial qu'il constitue a suscité l'intérêt des chercheurs. Ainsi, la contribution de la 2-amino acétophénone au vieillissement atypique (ATVA) des vins blancs secs allemands a été clairement démontrée (Rapp *et al.*, 1993). Les facteurs pédoclimatiques favorisant sa formation dans les vins (Köhler *et al.*, 1995 ; Rapp *et al.*, 1998) ainsi que les voies de biosynthèse de ce composé ont depuis fait l'objet de nombreux travaux (Geßner *et al.*, 1998). Des procédés pour prévenir la formation de la 2-aminoacétophénone dans les vins sont aujourd'hui à l'étude (Rauhut *et al.*, 2001).

La présence de 3-hydroxy-2(5H)-furanone (sotolon) a également pu être mise en évidence dans des vins blancs secs présentant un défaut de vieillissement aromatique prématuré. Si la contribution de ce composé à l'arôme des vins jaunes du Jura et des vins de Xérès (Dubois, 1976; Guichard *et al.*, 1993), ainsi qu'aux nuances « figue sèche » et rancio des vins doux naturels et des vins de Porto (Cutzach, 1998) a été clairement établie, le rôle du sotolon dans le vieillissement aromatique des vins blancs secs n'a pas été étudié à ce jour. Nous avons recherché et dosé ce composé dans différents vins blancs secs présentant une évolution aromatique défectueuse. Les quantités de sotolon rencontrées, bien que très inférieures à celles décrites dans les vins sucrés élevés en conditions oxydatives, peuvent dépasser le seuil de perception (8µg/L). Plusieurs voies chimiques de formation du sotolon ont été décrites dans la littérature. Trois d'entre elles pourraient intervenir dans les vins blancs secs. Ce composé peut se former à partir de la thréonine en présence de glucose, d'oxygène et en milieu acide (Takahashi *et al.*, 1976), ou par aldocondensation de l'acide glutamique via l'acide oxoglutarique et pyruvique en présence ou en l'absence de glucose (Kobayoshi, 1989 ; Cutzach, 1998). Une troisième voie de formation du sotolon a été décrite plus récemment dans les jus de citron (König *et al.*, 1999). Les auteurs décrivent l'apparition de sotolon en présence d'éthanol, d'acide ascorbique et d'oxygène. Il est intéressant de noter que la formation du sotolon dans ce type de boisson est systématiquement assimilée à un défaut.

Ainsi, l'altération de l'arôme et de la couleur des jus de fruit d'une part et le vieillissement atypique des vins blancs secs d'autre part, nous semblent présenter certaines similitudes. C'est pourquoi nous avons imaginé que les moyens mis en œuvre dans les jus de fruit pour prévenir ce type de déviation, c'est-à-dire l'addition de peptide ou acides aminés soufrés, puissent également s'avérer efficace dans le cas des vins blancs secs. Nous présentons ici les premiers résultats concernant le rôle du glutathion sur l'évolution aromatique des vins blancs secs.

## II - LE GLUTATHION DES MOÛTS ET DES VINS

### 2.1 - Le glutathion, constituant naturel des moûts

Le glutathion est un constituant naturel majeur de nombreuses plantes et aliments (Friedman, 1994 ; Noctor *et al.*, 1998 ; Son *et al.*, 2001). Ce tripeptide est décrit comme un bon inhibiteur des mécanismes enzymatique et non enzymatique de brunissement des jus de fruit et autres aliments (Molnar-Perl et Friedman, 1990 ; Friedman, 1994, 1996). Il prévient également la formation des radicaux libres et joue un rôle de détoxification des cellules. Il est utilisé, à ce titre, dans l'industrie pharmaceutique (Ho *et al.*, 1992 ; Jones *et al.*, 1992).

La présence de quantités importantes de glutathion dans les baies de raisins a été mise en évidence par Cheynier *et al.* (1989) et Liyanage *et al.*, (1993). Les mécanismes d'accumulation de ce composé dans les raisins sont aujourd'hui mal connus. Il semble cependant que l'alimentation azotée de la vigne intervienne de façon significative. Nous avons en effet comparé les teneurs en glutathion de moûts présentant des teneurs en azote assimilables différentes (évaluées par la méthode au formaldéhyde). Dans les moûts carencés en azote (teneur inférieure à 160mg/L), la teneur en glutathion est systématiquement beaucoup plus faible, dans nos conditions d'extraction, c'est-à-dire en l'absence d'oxygène et en présence de quantités importantes de SO<sub>2</sub> (10g/hL) (tableau 1).

	Moût 1	Moût 2	Moût 3	Moût 4	Moût 5	Moût 6	Moût 7	Moût 8
Azote assimilable (mg/L)	62	244	76	202	224	56	187	42
Glutathion (mg/L)	12	28	17	28	25	6	22	4

Tableau 1 : Incidence de l'alimentation azotée de la vigne sur la teneur en glutathion des moûts de raisins blancs

Nous montrons également que dans les vignes présentant des symptômes de carence azotée (faible vigueur, jaunissement du feuillage), un apport sous forme d'ammonitrate (60 unités) au mois de Juin, permet de retrouver dans le moût une teneur en glutathion comparable à celle d'un moût témoin naturellement riche en azote (tableau 2).

	Azote assimilable (mg/L)	Glutathion (mg/L)
Témoin carencé	29	18
Carencé supplémenté (60 U)	174	120
Naturellement riche	202	90

Tableau 2 : Incidence d'un apport d'azote au vignoble (Juin), sur la teneur en azote assimilable et en glutathion du moût

La formation du 2-S-glutathionyl caffeoyl tartaric acid (GRP) par réaction du glutathion avec certaines quinones au cours de l'extraction des moûts a été clairement décrite (Singleton *et al.*, 1984 ; Singleton *et al.*, 1985 ; Cheynier *et al.*, 1986). Une autre partie du glutathion est susceptible d'être éliminée du moût par oxydation de ce composé en disulfure (Adams *et al.*, 1995). Ces auteurs estiment que la moitié du glutathion présent dans les baies de raisins est transformée en disulfure au cours du pressurage. Cependant, malgré la forte réactivité du glutathion vis à vis de l'oxygène et des composés phénoliques du moût, nous avons mis en évidence dans des jus de raisins blancs, extraits dans les conditions de la pratique, la présence de glutathion sous sa forme réduite. Les teneurs rencontrées dans les différents moûts analysés, varient de quelques milligrammes à une vingtaine de milligramme par litre (tableau 3).

	Moût 1	Moût 2	Moût 3	Moût 4	Moût 5	Moût 6	Moût 7	Moût 8
Glutathion (mg/L)	11,5	5,8	3,1	24,5	2,5	6	18	7,3

Tableau 3 : Exemples de dosage du glutathion dans différents moûts de sauvignon et sémillon (millésimes 1999 et 2000)

A notre connaissance, la présence de glutathion dans les moûts de raisins n'avait jamais été décrite jusqu'ici.

## 2.2 - Evolution de la teneur en glutathion au cours de la fermentation alcoolique des vins blancs secs

Le glutathion, qui représente plus de 95% du pull intracellulaire des thiols de faible poids moléculaire chez la levure (Elskens *et al.*, 1991), est indispensable à sa prolifération (Murata et Kimura, 1986).

Si l'on suit l'évolution de la teneur en glutathion du moût au cours de la fermentation alcoolique, on observe dans un premier temps une diminution de sa concentration. Après 4 jours de fermentation, la teneur en glutathion augmente à nouveau dans le moût, ce qui corrobore les dosages de Park *et al.* (2000). Cette augmentation progressive de la concentration en glutathion se poursuit après le sulfitage du vin, pour se stabiliser un mois environ après l'achèvement de la fermentation alcoolique (figure 1).

concentration en glutathion (mg/L)

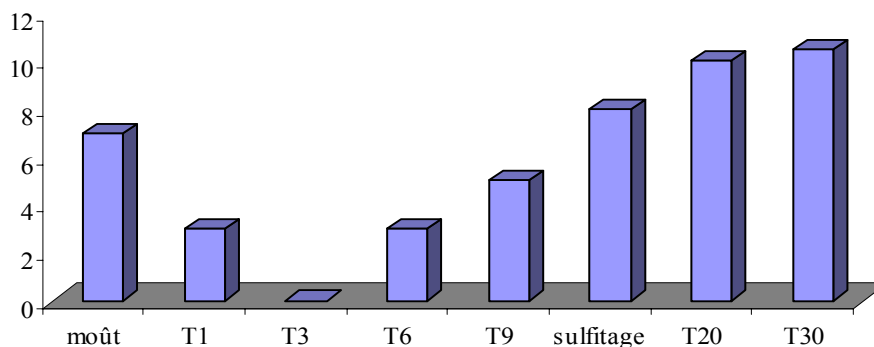


Figure 1 : Evolution de la teneur en glutathion des moûts au cours de la fermentation

Tout se passe comme si, la levure utilisait le glutathion disponible dans le moût pendant sa phase de croissance, puis le libérait en fin de fermentation alcoolique. Il est très vraisemblable que le glutathion soit libéré par la levure en même temps que le pool d'acides aminés, au tout début de son autolyse. Ainsi, lorsqu'il est conservé sur lies, le vin blanc acquiert au début de son élevage un « potentiel réducteur ». Il existe semble-t-il, pour des conditions de vinification données, une bonne corrélation entre la teneur initiale du moût en glutathion et celle retrouvée dans le vin un mois après la fermentation alcoolique (tableau 4).

Glutathion du moût (mg/L)	9	5	4	17	2
Glutathion du vin correspondant (mg/L)	11	7	6	22	3

Tableau 4 : Incidence de la teneur en glutathion du moût sur la teneur en glutathion du vin jeune

Ces observations doivent toutefois être confirmées.

### 2.3 - Evolution de la teneur en glutathion des vins blancs secs au cours de l'élevage

L'enrichissement des vins en glutathion à la fin de la fermentation alcoolique, leur confère un « pouvoir réducteur », qui, si notre hypothèse est fondée, pourrait protéger leurs arômes d'une évolution prématurée. Toutefois, la plupart des vins blancs secs de garde sont conservés plusieurs mois en fûts, le plus souvent sur lies totales, avant d'être mis en bouteilles.

Nous présentons ici, à titre d'exemple, (figure 2) l'évolution de la teneur en glutathion d'un même vin de sauvignon conservé 10 mois en fûts neuf ou usagé, sur lies totales ou en l'absence de lies.

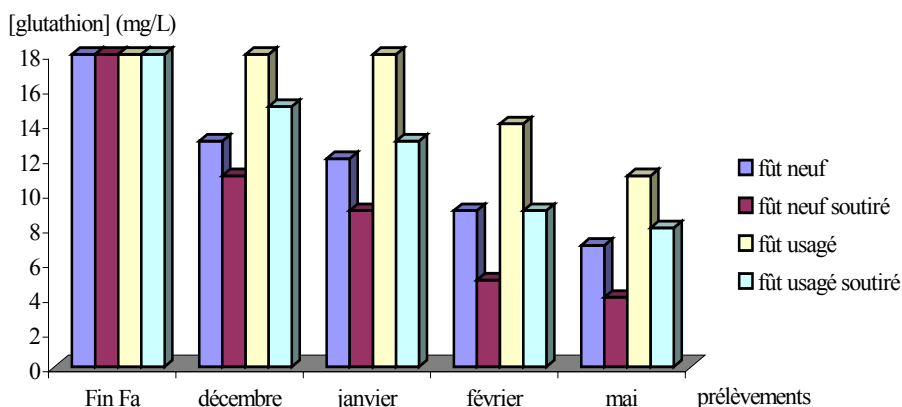


Figure 2 : Incidence des modalités d'élevage en barriques sur l'évolution de la teneur en glutathion des vins

Lorsque les lies sont éliminées du vin, la teneur en glutathion diminue rapidement et dans des proportions significatives au cours de son élevage. Le phénomène est d'ailleurs accentué en barrique

neuve, où les phénomènes oxydatifs sont plus importants. Quelles que soient les modalités d'élevage considérées, on observe une érosion non négligeable du « pouvoir réducteur » du vin. Cependant, la conservation des vins sur lies permet de mieux préserver la teneur en glutathion. Dans ces conditions, la diminution du « potentiel réducteur » du vin est à la fois plus lente et moins importante.

### III - La teneur en glutathion des vins et leur évolution aromatique

#### 3.1 - Incidence de la teneur en glutathion des vins au cours de l'élevage, sur leur évolution aromatique

Nous avons montré que selon les modalités d'élevage mises en œuvre, le potentiel réducteur du vin, que nous évaluons par sa teneur en glutathion, est plus ou moins bien préservé, lors de son séjour en barriques. Or, l'un des principaux rôles empiriquement attribués aux lies de levures lors de l'élaboration des vins de garde, est de protéger l'arôme fruité des vins jeunes en limitant leur oxydation. Ces observations maintes fois vérifiées, nous ont conduit à imaginer que la libération du glutathion par les lies au cours de l'élevage des vins, puisse partiellement expliquer ce phénomène.

Nous avons suivi, dans un vin blanc de sauvignon du millésime 2000, conservé en barrique neuve ou usagée, sur lies totales ou en l'absence de lies, les évolutions simultanées, du glutathion, des thiols volatils (4-méthyl-4-mercaptopentanonone, 4MMP et 3-mercaptohexanol 3-MH), composés clés de l'arôme des vins de sauvignon (Dubourdieu *et al.*, 2000), du sotolon et de la 2-aminoacétophénone, marqueurs du vieillissement défectueux des vins blancs secs.

Comme nous l'avons observé précédemment, la teneur en glutathion du vin diminue de façon très importante en l'absence de lies, particulièrement lorsque le vin est conservé en fût neuf (tableau 5).

	Teneur en glutathion (mg/L)			
	Barrique usagée	Barrique usagée soutirée	Barrique neuve	Barrique neuve soutirée
Fin FA	6,3	6,3	6,3	6,3
Novembre	7,5	5,2	6,7	4,1
Avril	5,8	3,1	4,8	2

Tableau 5 : Evolution de la teneur en glutathion d'un vin de sauvignon au cours de l'élevage en barriques

Les principaux marqueurs de l'arôme fruité des vins de sauvignon, le 3-MH et la 4-MMP, suivent une évolution comparable (tableau 6).

		4-MMP (ng/L)	3-MH (ng/L)
Barrique usagée	Fin FA	11	1501
	Novembre	13	1508
	Avril	13	1318
	Fin FA	11	1501

Station régionale ITV Midi-Pyrénées - Journée technique régionale - jeudi 4 décembre 2003

Les arômes des vins

Page 51 sur 58

B usagée soutirée	Novembre	11	1144
	Avril	10,1	717
Barrique neuve	Fin FA	10	1406
	Novembre	8,7	1240
Barrique neuve soutirée	Avril	8,3	1235
	Fin FA	10	1406
Barrique neuve soutirée	Novembre	8,7	1231
	Avril	5,5	520

Tableau VI : Evolution de la teneur en 4-MMP et 3-MH d'un vin de sauvignon élevé en fût selon différentes modalités

Après huit mois d'élevage (Avril), la teneur en 3-MH, composé volatil dont l'arôme évoque le pamplemousse, diminue dans des proportions considérables lorsque le vin est conservé sans lies. Les concentrations en 4-MMP sont plus stables. Elles diminuent toutefois d'un facteur deux, dans la barrique neuve soutirée, c'est-à-dire dans ces mêmes conditions d'élevage qui conduisent à l'altération la plus significative du potentiel réducteur du vin. Ces résultats montrent clairement l'effet protecteur des lies vis-à-vis de l'arôme fruité des vins jeunes.

Il semble que la présence des lies au cours de la conservation des vins blancs secs en barriques retarde également le «vieillessement» de leurs arômes. Le dosage du sotolon et de l'acétophénone dans les différentes modalités de notre essai en fin d'élevage en apporte la confirmation (tableau 7).

	B 1 vin	B 1 vin soutirée	B neuve	B neuve soutirée
Sotolon ( $\mu\text{g/L}$ )	1	2,6	4	8,2
2-aminoacétophénone (ng/L)	< 20	75	80	128

Tableau 7 : Dosage du sotolon et la 2-aminoacétophénone en fin d'élevage

Le sotolon dont la présence dans les vins blancs secs n'avait pas été mise en évidence jusqu'ici, est détecté dans chacune des modalités étudiées. Là encore, c'est en absence de lies et en barrique neuve que la teneur en sotolon du vin est la plus élevée. Il en va de même de la teneur en 2-aminoacétophénone. Toutefois, contrairement au sotolon, le seuil de perception de ce composé n'est jamais atteint dans les conditions de notre essai.

Ces résultats montrent que les lies sont susceptibles de limiter la formation du sotolon et de la 2-aminoacétophénone au cours de l'élevage et de préserver ainsi l'arôme des vins blancs secs d'une évolution prématurée.

Nous montrons que les conditions les plus favorables à la préservation des qualités aromatiques des vins blancs secs sont celles qui limitent la diminution de leur teneur en glutathion. L'aptitude des lies à combiner l'oxygène (Salmon *et al.*, 1999) explique vraisemblablement leur effet protecteur vis-à-vis du glutathion d'une part et des arômes soufrés d'autre part.

### 3.2 - Incidence d'une addition de glutathion à la mise en bouteille sur l'évolution aromatique du vin

Nous avons pu observer que les différentes opérations de stabilisation subies par le vin avant sa mise en bouteille (collage, traitement par le froid, filtrations) pouvaient conduire à une diminution sensible de sa teneur en glutathion. Or, lorsqu'il n'est pas apparu au cours de l'élevage, le défaut de vieillissement prématuré se manifeste parfois très rapidement après la mise en bouteille.

Nous avons comparé l'évolution aromatique d'un même vin de sauvignon (millésime 95), additionné ou non de 10mg/L de glutathion au moment de sa mise en bouteille. Le dosage des thiols volatils, du sotolon et de la 2-aminoacétophnone, ainsi que l'estimation de l'intensité de la couleur jaune (DO 420), ont été effectués après trois ans de bouteille.

	vin témoin	vin additionné de glutathion (10mg/L)
DO 420	0, 203	0, 136

Tableau 8 : Mesure de la teinte jaune des vins après trois ans de bouteille

Il apparaît clairement, que l'addition de glutathion au moment de la mise en bouteille, limite significativement l'évolution de la couleur du vin vers des nuances jaunes. Ces résultats confirment l'aptitude du glutathion à inhiber les phénomènes enzymatiques et non enzymatiques de brunissement déjà décrits dans les jus de fruit (Molnar- Perl et Friedman, 1990 ; Friedman, 1994, 1996). En présence de glutathion, l'arôme fruité du vin jeune, évalué ici par le dosage du 3-MH, est également mieux préservé (tableau 9).

	Vin témoin	Vin additionné de glutathion (10m/L)
3-MH (ng/L)	320	445

Tableau 9 : Dosage du 3-mercapto-hexanol dans les vins après trois ans de bouteille

De plus, comme nous l'avons observé au cours de l'élevage, l'apparition du défaut de vieillissement défectueux de l'arôme des vins blancs secs est nettement retardé lorsque le vin est additionné de glutathion au moment de sa mise en bouteille (Tableau 10).

	Vin témoin	Vin additionné de glutathion 10mg/L)
Sotolon ( $\mu\text{g/L}$ )	9	3
2-aminoacétophénone (ng/L)	215	125

Tableau 10 : Dosage du sotolon et de la 2-aminoacétophénone dans les vins après trois ans de bouteille

La teneur en sotolon du vin témoin dépasse le seuil de perception (8g/L). Cet échantillon renferme également deux fois plus d'acétophénone que le vin additionné de glutathion. Ces résultats confirment le jugement des dégustateurs qui identifient un défaut de vieillissement défectueux dans le vin témoin, alors que le vin supplémenté en glutathion à l'embouteillage est jugé beaucoup plus frais.

## IV - CONCLUSION

Comprises entre 0 et 30 mg/L, les teneurs en glutathion des moûts de sauvignon sont influencées par l'alimentation azotée de la vigne. Les moûts les plus pauvres en azote contiennent également moins de glutathion. Au début de la fermentation alcoolique, pendant la phase de multiplication des levures, le glutathion disparaît presque complètement du moût ; il augmente à nouveau en fin de fermentation et pendant le premier mois de conservation sur lies. Au cours d'un élevage en fût, les présences des lies réductrices limite la baisse de la teneur en glutathion et en thiols volatils variétaux des vins de sauvignon ; simultanément, les lies préviennent le vieillissement aromatique défectueux des vins blancs secs (sotolon et 2-aminoacétophénone). L'addition à l'embouteillage de 10mg/L de glutathion à un vin de sauvignon limite le jaunissement de sa couleur, l'érosion de son arôme variétal et sa tendance au vieillissement défectueux.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Cassol T. and Adams D.O, 1995. Detection of Glutathion in White Wines Using an Enzymatic Analytical Method, *Am. J. Enol. Vitic.*, **46**, 3, 410.
- Cheynier V., Souquet J.M. and Moutounet M., 1989. Glutathion Contentang Glutathione to Hydroxycinnamic Acid Ratio in *Vitis vinifera* Grapes and Musts, *Am. J. Enol. Vitic.*, **40**, 4, 320-324.
- Cheynier V., Trousdale E., Singleton V. L., Salgues M. and Wylde R., 1986. Characterization of 2-S-glutathionyl caftaric acid and its hydrolysis in relation to grape wines, *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 217-221.
- Cutzach I., Chatonnet P. et Dubourdiou D., 1998. Rôle du sotolon dans l'arôme des vins doux naturels. In fluence des conditions d'élevage et de vieillissement, *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **32**, 4, 223-233.
- Dubois P., Rigaud J., Dekimpe J., 1976. Identification de la diméthyl-4,5-tétrahydrofurane-dione-2,3 dans le vin Jaune du Jura, *Lebensm. Wiss. U. Technol.*, **9**, 366-368.
- Elskens M. T., Jaspers C. L., Penninckx M. J., 1991. Glutathione as an endogenous sulphur source in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *J. Gen. Microbiol.*, **137**, 637.
- Friedman M., 1994. Improvement in the safety of foods by SH-containing amino acids and peptides. A review. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 3.
- Friedman M., 1996. Food browning and its prevention- an overview, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 631.
- Geßner M., Christoph N., Simat T., 1998. « Nouvelles découvertes sur l'arôme tertiaire de vieillissement du vin », : In : *Intervitis Interfructa, Innovation en Œnologie*, 5 ème Symposium International, Messe Stuttgart, Mai, 290-297.
- Guichard E., Phamt T. et Etievant P., 1993. Mise au point d'une méthode de dosage rapide du sotolon, molécule clé pour l'arôme des vins Jaunes du Jura. Connaissance aromatique des cépages et qualité des vins, *Actes du Symposium International*, Montpellier, 360-365.
- Ho C.T., Oh Y. C., Zhang Y. and Shu C. K., 1992. In *ACS Symposium Series*, 193-203, American Chemical Society, Washington DC.

- Kobayashi A., 1989. Sotolon. Identification, formation an effect on flavour. In *"Flavor Chemistry: trends and development"*, ACS Symposium Series 388, American Chemical, Society: Washington DC, 49-59.
- Köhler H. J., Christoph N., Gebner M., Bauer Chritoph C., 1995. Die „untypische Alterungsnote“ im Wein, *Rebe und Wein*, **12**, 424-430.
- König T., Gutsche B., Harlt M., Hübscher R., Schreier P. and Schawb W., 1999. 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone (Sotolon) Causing an Off-Flavor: Elucidation of Its Formation Pathways during Storage of Citrus Soft Drinks, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 3288-3291.
- Liyanage C., Luvisi D.A. and Adams D.O, 1993. The Glutathione Content of Grape Berries Is Reduced by Fumigation With Methyl Bromide or Methyl Iodide, *Am. J. Enol. Vitic.*, **44**, 1, 8-12.
- Molnar-Merl I. and Friedman M., 1990. Inhibition of Browning by Sulfur Amino Acids. 3. Apples and Potatoes, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1652-1656.
- Molnar-Merl I. and Friedman M., 1990. Inhibition of Browning by Sulfur Amino Acids. 2. Fruit Juices and Protein-Containing Foods, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1648- 1651.
- Murata K. and Kimura A., 1986. Relationship between glutathione contents and generation times in *Saccharomyces cerevisiae*, *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 1055.
- Naim M., Schutz O., Rouseff R. L. and Havela-Toledo E., 1997. Effects of Orange Juice Fortification with Thiols on *p*-Vinylguaiacol Formation, Ascorbic-Acid, Browning, and Acceptance during Pasteurization and Storage under Moderate Conditions, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1861-1867.
- Naim M., Wainish S., Zehavi U., Peleg H., Rouseff R. L. and Nagy S., 1993. Inhibition by Thiols Compounds of Off-Flavor Formation in Stored Orange Juice. 1. Effect ol L-Cysteine and N-Acetyl-L-cysteine on 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone Formation, *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1355-1358.
- Noctor G. and Foyer C., 1998. Simultaneous Measurement of Foliar Glutathione,  $\gamma$ -Glutamylcysteine, and Amino Acids by Hight-Performance Liquid Chromatography: Comparison with two Other Assay Methods for Glutathione, *Analytical Biochemistry*, **264**, 98-110.
- Park S.K, Boulton R.B., Noble A. C., 2000. Automated HPLC analysis of glutathione and thiol-containing compounds in grape juice and wine using pre-column derivatization with fluorescence detection, *Food Chemistry*, **68**, 475-480.
- Rapp A., Versini G. und Ullemeyer H., 1993. 2-Aminoavetophenon : Verursachende Komponente der „untypischen Alterungsnote“ („Naphthalinton“, Hybridton“) bei Wein, *Vitis*, **32**, 61-62.
- Rapp A., Versini G., Engel L., Ullemeyer H., 1998. "Substances aromatiques du vin exogènes et indésirables. L'arôme tertiaire de vieillissement atypique (ATVA) », In : *Intervitis Interfructa, Innovation en Œnologie*, 5 ème Symposium International, Messe Stuttgart, Mai, 270-289.
- Rauhut D., Shefford P.G., Roll C., Kürbel H., Pour Nikfardjam M., Loos U., Löhnertz O., 2001. Effect of pre-and/or post-fermentation addition of antioxidants like ascorbic acid or glutathione on fermentation, formation of volatile sulfur compounds and other substances causing off-flavours in wine, In: *Intervitis Interfructa, New Oenological Methods and Wine Quality*, 6ème Symposium International, Messe Stuttgart, Mai, 76-82.
- Salmon J.M., Fornairon C., Moutounet M., 1999. Modification chimique des lies consécutives à l'apport d'oxygène pendant l'élevage des vins sur lies, Dans, *Œnologie 99*, 6<sup>ème</sup> Symposium International d'œnologie, Tec et Doc, Editeur, 428-432.
- Singleton V. L., Salgues J., Zaya J. and Trousdale E., 1985. Caftaric acid disappearance and conversion to products of enzymatic oxidation in grape must and wine, *Am. J. Enol. Vitic.*, **36**, 50-56.

- Singleton V. L., Zaya J., Trousdale E. and Salgues M., 1984. Caftaric acid in grapes and conversion to a reaction product during processing. *Vitis*, **23**, 113-120.
- Son S. M., Moon K. D. and Lee C. Y., 2001. Inhibitory effects of various antibrowning agents on apple slices. *Food Chem.*, **73**, 23.
- Takahashi K., Tadenuma M. et Sato S., 1976. 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(2H)-furanone, a burnt flavoring compound from aged Sake, *Agric. Biol.Chem.*, **40**, 2, 325-330.
- Tominaga T., Baltenweck-Guyot R., Peyrot de Gachons C., Dubourdieu D., 2000. Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties., *Am. J. Enol. Vitic.*, **51**, 178-181.