

G R A N D P R I X 1 9 9 6

Sylvie BIAU

ETUDE
de la matière
colorante
des vins blancs
de Bordeaux.

PRÉFACE

Le Groupe Amorim, né du liège en 1870 au Portugal, a fondé les bases de son développement sur cette extraordinaire matière première, à travers la production de cet humble mais inséparable compagnon du Vin : le bouchon de liège.

Notre volonté de servir la cause du vin s'est toujours exprimée dans la recherche technologique sur la filière liège, base de notre activité.

En 1992, nous avons souhaité aller plus loin et nous engager davantage aux côtés des chercheurs en œnologie en créant l'Académie Amorim, un lieu de rencontre et d'échange entre œnologues, ingénieurs, professeurs, sommeliers, auteurs, artistes... tous animés d'une même passion du Vin.

Chaque année, notre Académie encourage et soutient la recherche en œnologie par la remise d'un Prix à un chercheur ou à une équipe de chercheurs ayant fait paraître des travaux significatifs qui concourent à la défense et à la promotion de la qualité du Vin. Que soient ici saluées les personnalités, membres de cette Académie, qui contribuent si généreusement à cette mission.

Je formule le vœux que cette collection, dédiée aux Lauréats du Grand Prix de l'Académie, devienne, au fil des ans, une référence et la mémoire vivante des efforts et des travaux engagés dans le monde entier pour servir la noble cause du Vin.

Americo Ferreira de AMORIM

Président du Groupe Amorim

LAURÉATS DE L'ACADÉMIE AMORIM

Grand Prix 1992

Pascal CHATONNET
Institut d'Œnologie de Bordeaux
"Incidence du bois de chêne
sur la composition chimique
et les qualités organoleptiques des vins,
applications technologiques".

Grand Prix 1993

Pierre-Louis TEISSEBRE
Centre de Formation et de Recherche
en Œnologie de Montpellier.
"Le plomb, du raisin au vin".

Grand Prix 1994

Ziya GÜNATA
INRA Institut des Produits
de la Vigne de Montpellier
"Etude et exploitation par voie enzymatique
des précurseurs d'arôme du raisin,
de nature glycosidique".

Grand Prix 1995

Samuel LUBBERS
Institut de la Vigne et du Vin Jules GUYOT,
Université de Bourgogne
"Etude des interactions entre les macromolécules
d'origine levurienne du vin et les composés d'arôme".

Mention d'Honneur du Jury 1995

P.L. TEISSEBRE - A.L. WATERHOUSE
R.L. WALZEM - J.-B. GERMAN
E.N. FRANKEL - A.J. CLIFFORD
Université de Californie, Davis
"Composés phénoliques
du raisin et du vin et santé".

Grand Prix 1996

Sylvie BIAU
Faculté d'Œnologie
Université Victor SEGALEN de Bordeaux 2
"Etude de la matière colorante
des vins blancs de Bordeaux".

Prix Chêne-Liège 1996

Guillem ROIG I JOSA - Héctor RIU SAVALL
Josep SANCHO I VALLS
Département d'Industries Agro-Alimentaires
Escola Superior d'Agricultura de Barcelona
Universitat Politècnica de Catalunya
"Traitement des résidus de l'industrie du liège

Nos grandes régions viticoles

sont aussi le vivier de la recherche en oenologie.

Prenons en pour preuve les lauréats de notre Grand Prix :

depuis cinq ans, l'Académie AMORIM récompense

les travaux de jeunes chercheurs dédiés

à l'amélioration de l'expression du vin

et de son bon usage, et chaque année,

c'est une région toute entière qui se voit saluée.

Le Bordelais, le Sud-Ouest et la Bourgogne

ont ainsi été à l'honneur, et, avec ces régions,

c'est le formidable travail des chercheurs

qui se voit récompensé.

Aujourd'hui, c'est de nouveau le Bordelais et la Faculté
d'Œnologie de l'Université Victor Segalen de Bordeaux 2

qui sont célébrés à travers les travaux de Sylvie BIAU.

Son "Etude de la matière colorante des vins blancs
de Bordeaux" apporte une réponse, certes encore partielle,

à la bonne connaissance de la couleur des vins blancs

et dénote une excellente maîtrise de l'outil

de l'analyse chimique le plus performant.

Merci aux membres du jury de l'Académie

pour la pertinence de leurs observations,

merci à l'Université du Vin de Suze-la-Rousse

qui nous accueille pour cette cérémonie,

merci aux candidats de ce Grand Prix,

et bravo à notre lauréate 1996 !

Jacques PUISAIS

Président de l'Académie Amorim

ETUDE
de la matière colorante
des vins blancs
de Bordeaux

*Synthèse de la thèse présentée pour obtenir
le grade de Docteur à la Faculté d'Œnologie
de l'Université Victor SEGALEN de Bordeaux 2
mention « sciences biologiques et médicales »
option Œnologie - Ampélogie.*

Sylvie BIAU

La synthèse de l'ouvrage que je vous propose concerne l'étude de la matière colorante des vins blancs de Bordeaux.

Dans le règne végétal, les couleurs sont dues à la présence et à l'accumulation de pigments qui absorbent sélectivement une partie de la lumière visible, ou résultent d'un phénomène de copigmentation dans lequel l'association de plusieurs molécules produit ou modifie la couleur propre d'un chromophore.

La couleur des vins blancs varie du jaune pâle des vins blancs secs au jaune doré, ambré, caractéristique le plus souvent des vins blancs dits liquoreux, ceux-ci étant élaborés à partir de raisins botrytisés. Dans le cas des vins blancs secs, lorsque des défauts dus à l'oxydation surviennent, outre une profonde altération de leurs caractéristiques organoleptiques, on peut observer un phénomène de brunissement de leur couleur, pouvant aller parfois jusqu'à la formation d'un précipité brun.

La présente étude a pour objectif d'accéder à une meilleure connaissance de la couleur des vins blancs, afin de définir son origine exacte et d'expliquer son évolution au cours du temps. A cet effet, la mise au point d'un protocole d'extraction de la matière colorante des vins a permis d'isoler plusieurs pigments. Mené en collaboration au sein de deux laboratoires implantés sur des

sites différents (Faculté d'Œnologie et Faculté de Pharmacie de Bordeaux), ces travaux de recherches constituent une expérience humaine enrichissante avec la rencontre de deux équipes distinctes et de l'interprofession viti-vinicole.

La gestion du projet d'étude fixé, représente également une expérience technique majeure avec la mise en œuvre de diverses méthodes physico-chimiques, deux d'entre-elles étant, jusqu'à ce jour, peu utilisées en œnologie :

- la Résonance Magnétique Nucléaire apportant la preuve irréfutable et rigoureuse de l'identité structurale des pigments isolés,
- l'Electrophorèse Capillaire Haute Performance, technique d'analyse récente permettant de repousser les limites imposées lors de l'utilisation de la Chromatographie Liquide Haute Performance pour l'étude des phénomènes oxydatifs des vins.

La première partie de cette présentation concerne l'isolement et la caractérisation de pigments des vins blancs.

Dans la deuxième partie, j'aborderai l'étude analytique de la couleur des vins par Electrophorèse Capillaire Haute Performance.

Isolement et caractérisation de pigments des vins blancs

Une étude bibliographique préalable montre que les travaux de recherches concernant la couleur des vins blancs sont essentiellement motivés par l'observation éventuelle de son brunissement et visent à déterminer un traitement pour réduire ce phénomène d'instabilité. Les observations effectuées au cours des divers essais mettent en évidence la participation des polyphénols et soulignent l'importance de leur oxydation chimique ou enzymatique dans la coloration des vins blancs. Cependant, quand plusieurs échantillons de vin blanc sont analysés par spectroscopie d'absorption UV-visible, la mesure des densités optiques à 280 nm (d280) pour estimer leur contenu phénolique et à 420 nm (d420) pour évaluer leur couleur, montre qu'il n'existe aucune relation directe entre ces deux valeurs

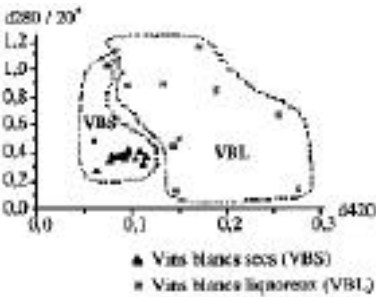
(Figure 1). On note également une grande disparité de la coloration des vins blancs liquoreux qui sont toutefois plus colorés (en général d420 > 0,1) que les vins blancs secs (généralement d420 < 0,1).

Quel que soit le type de vin blanc, leur couleur perçue par l'œil humain est jaune. Cependant, l'observation de leur spectre UV-visible ne présente qu'une faible absorption dans le domaine du visible et aucun maximum bien défini n'existe au delà de 400 nm (Figure 2).

Vraisemblablement, la concentration des pigments dans les vins blancs est faible et ces substances ne présentent pas systématiquement un maximum d'absorption dans le domaine du visible. Seules leur extraction et leur identification structurale, qui jusque là n'avaient jamais été envisagées, peuvent permettre de s'en assurer.

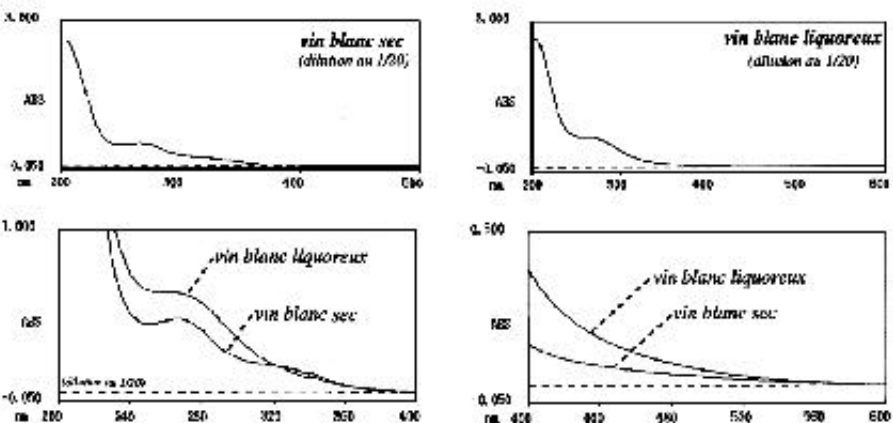
Les travaux d'isolement des substances colorantes nécessitent un pré-fractionnement des vins blancs afin de mettre en évidence plusieurs substances majoritaires qui doivent alors être purifiées puis caractérisées. Le pré-fractionnement des vins doit

Figure 1. Densités optiques des vins blancs (à 280 et 420 nm)



* La densité optique à 280 nm est mesurée pour des vins blancs dilués au 1/20.

Figure 2. Spectres d'absorption UV-visible d'un vin blanc sec et d'un vin blanc liquoreux



permettre d'éliminer le glycérol, polyol majoritaire (5 à 20 g/l) dont la viscosité (19,9 cP à 25 °C) et le point d'ébullition (bp760 = 290 °C) sont tels qu'il est difficile d'évaporer à sec et de lyophiliser toute fraction contenant cette substance. Or, ces deux opérations sont indispensables avant toute étude par Résonance Magnétique Nucléaire. Parallèlement, la perte de matière première doit être minimisée afin d'isoler les pigments en quantité suffisante pour réaliser leur identification structurale. A cet effet, deux modes d'extraction de la matière colorante sont envisagés :

- l'extraction liquide/liquide des vins blancs,
- la Chromatographie Liquide Basse Pression.

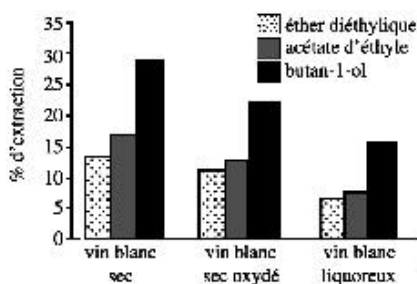
I. EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE DE LA MATIERE COLORANTE DES VINS BLANCS

Trois types de vins sont étudiés : un vin blanc sec avant et après son oxydation manifeste et traduite par une augmentation de sa densité optique à 420 nm, ainsi qu'un vin blanc liquoreux. Pour déterminer les solvants organiques les mieux adaptés à l'extraction de la couleur, divers d'entre eux ont été utilisés. Ceci a permis d'en sélectionner trois : l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle et le butan-1-ol.

L'extraction liquide/liquide de la matière colorante est désormais réalisée par épauements successifs de la phase aqueuse du « vin désalcoolisé » avec ces trois solvants de polarité croissante. Pour chaque vin témoin et ses extraits, une lecture de la densité optique à 420 nm est effectuée et permet de déterminer le rendement d'extraction liquide/liquide de la couleur des vins.

Pour chaque vin, les taux d'extraction de la matière colorante augmentent avec la polarité du solvant (Figure 3) ;

Figure 3. Rendements d'extraction liquide/liquide de la couleur des vins blancs



les extraits successifs sont ainsi de plus en plus colorés. Cependant, étant donnée la miscibilité du glycérol dans les solvants utilisés, les extraits successifs sont également de plus en plus visqueux.

Le rendement global de l'extraction qui avoisine 60 % de la couleur des vins blancs secs, n'est plus que de 50 % après leur oxydation et n'atteint que 30 % de la matière colorante des vins blancs liquoreux.

L'extraction liquide/liquide n'est pas une méthode de préparation satisfaisante des colorants des vins blancs. En effet, ce procédé ne concerne qu'un faible pourcentage de matière colorante et ne permet pas l'élimination du glycérol. Une nouvelle orientation de la méthode de fractionnement des vins blancs s'impose. La Chromatographie Liquide Basse Pression constitue une meilleure alternative à cette étude.

II. FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE COLORANTE DES VINS BLANCS PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE BASSE PRESSION

L'objectif de ce fractionnement étant l'élimination du glycérol et l'élution totale de la matière colorante sans perte excessive de matière première, plusieurs phases stationnaires ont été testées (gels Sephadex G-100, Sephadex G-50, Sephadex G-25, Sephadex LH-20, Fractogel TSK HW-

40 (S), silice C18), les solvants d'élu­tion étant des mélanges hydroalcooliques. Les profils d'élu­tion sont suivis à 420 nm (Figure 4).

Le tamisage moléculaire (gels Sephadex du type G) et la chromatographie sur gel de silice greffée C18 ne sont pas adaptés à l'isolement des pigments des vins blancs car l'efficacité de la séparation est médiocre (au maximum quatre fractions sont éluées sur Sephadex G-25) et le glycérol n'est pas éliminé.

Au contraire, les gels Sephadex LH-20 ou Fractogel TSK HW-40 (S) permettent l'élimination du glycérol dans une première fraction légèrement colorée et l'élu­tion totale de la matière colorante résiduelle. Cette technique constitue donc un mode de pré-fractionnement efficace de la matière colorante des vins blancs. La phase stationnaire choisie est le gel Sephadex LH-20 car l'élu­tion est plus rapide qu'avec le gel Fractogel TSK HW-40 (S).

Le pré-fractionnement des vins blancs nécessaire à l'isolement des pigments

est donc désormais réalisé par Chromatographie Liquide Basse Pression sur Sephadex LH-20, le solvant d'élu­tion étant un mélange binaire eau/méthanol à concentration croissante en méthanol.

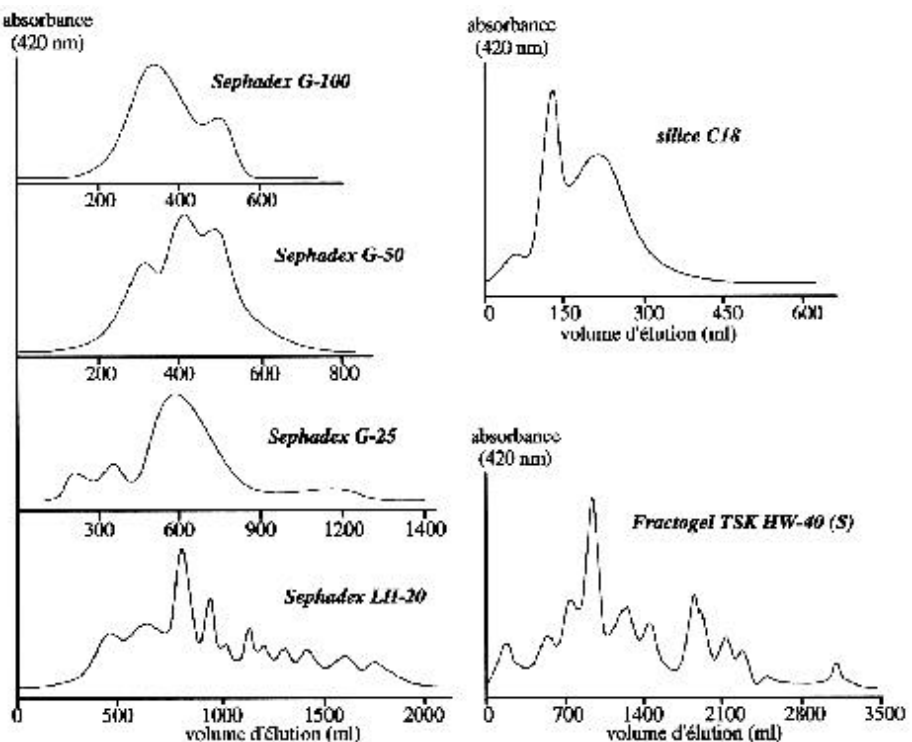
Dès lors, le fractionnement de la matière colorante d'un vin blanc en quantité conséquente est entrepris.

III. PRÉPARATION ET ISOLEMENT DE PIGMENTS DES VINS BLANCS

Le traitement d'une quantité importante de matière première s'impose afin d'isoler des pigments en quantité suffisante pour réaliser les différentes analyses indispensables à leur détermination structurale. Selon divers auteurs, une oxydation enzymatique par la laccase serait à l'origine de colorants spécifiques des vins liquoreux. Dans l'espoir d'isoler de tels pigments, les travaux d'isolement sont réalisés à partir d'un vin blanc liquoreux (7,5 litres).

Le vin, désalcoolisé, est concentré par évaporation sous pression réduite à

Figure 4. Profils d'élu­tion de la matière colorante des vins blancs par Chromatographie Liquide Basse Pression



25 °C. Un premier fractionnement par Chromatographie Liquide Basse Pression sur colonne de Sephadex LH-20 (90 cm x 2,6 cm) permet l'obtention de trois fractions :

- la première (G_{H_2O}), éluée par l'eau distillée, représente 23 % de la matière colorante du vin et renferme le glycérol,
- la deuxième (MC_{H_2O}), éluée par l'eau distillée, représente 47 % de la matière colorante du vin,
- la troisième, (MC_{MeOH}), éluée par le méthanol, représente 30 % de la matière colorante du vin.

La phase MC_{H_2O} est à son tour fractionnée par Chromatographie Liquide Basse Pression sur une nouvelle colonne de Sephadex LH-20. L'élimination préalable du glycérol favorise une meilleure résolution de la séparation. Le profil d'élution et un contrôle par Chromatographie sur Couche Mince ont permis de déterminer huit fractions (Figure 5).

En raison d'un degré de pureté insuffisant, les fractions II, III et IV sont à leur tour traitées par Chromatographie Liquide Basse Pression sur silice C18 ce qui permet d'isoler les produits A, B, C et D. La difficulté de séparation des fractions V à VIII par Chromatographie sur Couche Mince conduit à les analyser par Chromatographie Liquide Haute Performance sur silice greffée C18. La fraction V met en évidence la présence de quatre produits majoritaires (Figure 6) dont trois (E, F et G) sont isolés par Chromatographie

Figure 5. Profil d'élution de MC_{H_2O} sur Sephadex LH-20

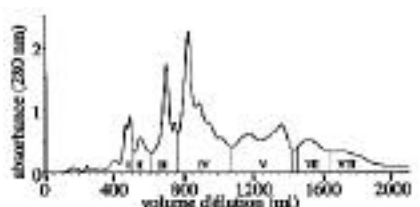


Figure 6. Profil chromatographique de la fraction V (280 nm)

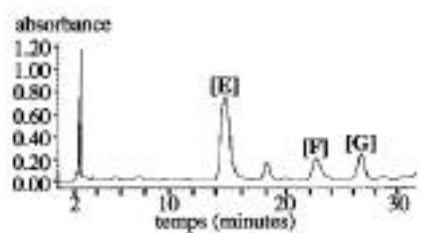
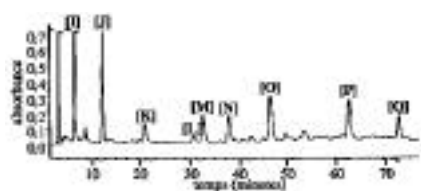


Figure 7. Profil chromatographique de la fraction VII (280 nm)



Liquide Haute Performance en mode semi-préparatif et sont colorés. Cette technique a permis également d'isoler un des trois constituants majoritaires (H, substance colorée) de la fraction VII (Figure 7). Un détecteur à barrettes de diodes permet la vérification de la pureté des produits et confirme la validité des gradients d'élution appliqués.

Les profils chromatographiques des fractions VI et VIII n'ont montré aucun pic significatif.

Après concentration de la phase MC_{MeOH} par distillation (pression réduite à 25 °C), on observe la formation d'un précipité brun. Ce dernier est éliminé par centrifugation. Une étude du surnageant (S_{MeOH}) par Chromatographie Liquide Haute Performance en mode analytique sur

Figure 8. Profil chromatographique de S_{MeOH} (280 nm)

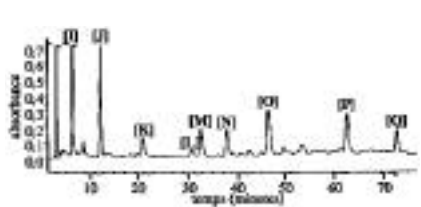
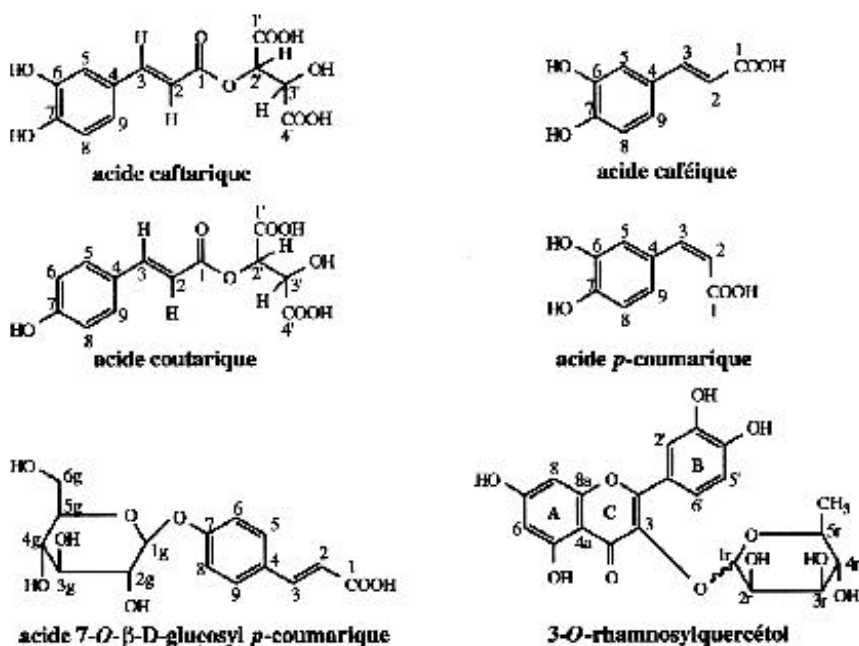


Figure 9. Pigments isolés à partir d'un vin blanc liquoreux



silice greffée C18 met en évidence la présence de neuf produits majoritaires (I à Q ; Figure 8). Sept de ces substances ont été purifiées en mode semi-préparatif (I à O), deux d'entre elles (M. et Q) sont colorées.

Ces travaux montrent que la Chromatographie Liquide Basse Pression sur Sephadex LH-20 constitue la méthode la mieux adaptée au pré-fractionnement de la matière colorante des vins blancs. L'isolement des pigments nécessite, cependant la mise en œuvre d'étapes supplémentaires de purification par Chromatographie Liquide Basse Pression et Haute Performance semi-préparative. Toutefois, il est important de souligner que si le protocole d'isolement des pigments peut être appliqué à n'importe quel vin blanc, les conditions opératoires dépendent étroitement de la composition chimique du vin traité et en particulier de sa teneur en glycérol.

IV. CARACTÉRISATION DES PRODUITS ISOLÉS

La caractérisation des divers produits isolés est réalisée à l'aide de diverses techniques

physico-chimiques. Il s'agit, tout d'abord, de la Résonance Magnétique Nucléaire monodimensionnelle (spectres ^1H et ^{13}C) et bidimensionnelle homonucléaire (spectre COSY) ou hétéronucléaire (spectres HMQC et HMBC). Les résultats acquis sont alors confirmés par Spectrométrie de Masse, le mode d'ionisation étant réalisé par FAB ou en impact électronique. Chaque substance est ensuite caractérisée par spectrométrie UV-visible et par Chromatographie Liquide Haute Performance. Pour la première fois, certaines d'entre elles sont également caractérisées par Electrophorèse Capillaire Haute Performance.

Ces techniques ont permis d'identifier six pigments (Figure 9). Il s'agit de l'isomère trans de l'acide caféoyl tartarique ou acide caftarique [E], de l'acide coumaroyl tartarique ou acide coutarique [F] ainsi que les acides phénols libres correspondant soient l'acide caféique [M] et l'isomère cis de l'acide p-coumarique [H]. L'utilisation de la Résonance Magnétique Nucléaire bidimensionnelle a permis de faire des attributions certaines et de

corriger ainsi les descriptions antérieures de ces substances relevées dans la bibliographie.

L'acide 7-O-D-glucosyl p-coumarique [G] qui, jusque là, n'avait jamais été mis en évidence dans les vins, a également été identifié.

Ces substances sont des acides cinnamiques au sein desquels, la délocalisation des électrons à travers le noyau aromatique, la double liaison conjuguée et la fonction carboxyle fait de ces molécules des chromophores participant à la couleur des vins blancs. A l'image des spectres UV-visible des vins blancs, ces produits présentent un maximum d'absorption vers 310 nm ou 320 nm mais la largeur de la bande d'absorption est telle qu'elle s'étend dans le domaine du visible.

Le 3-O-rhamnosylquercétol ou quercitrine [A], extrait directement à partir d'un vin pour la première fois, est également identifié. Ce flavonoïde glycosylé, au sein duquel la délocalisation des électrons se fait à travers les noyaux aromatiques, possède un maximum d'absorption à 351 nm et sa bande d'absorption s'étend au delà de 400 nm.

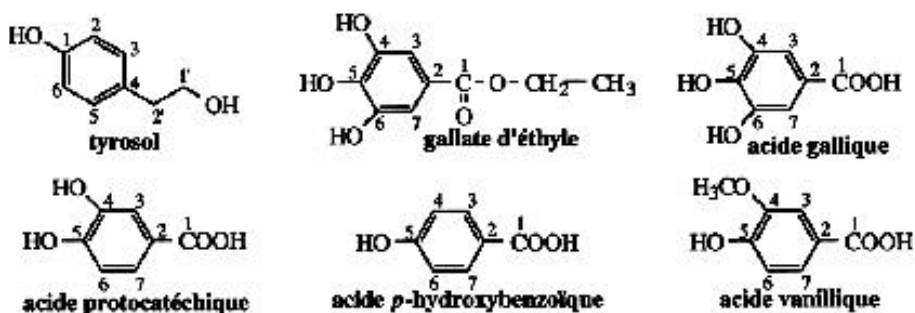
Parallèlement, six substances non colorées ont été isolées (Figure 10). Il s'agit du tyrosol [D], du gallate d'éthyle [N] et des acides gallique [I], protocatéchique [J], p-hydroxybenzoïque [K] et vanillique [L].

Ces travaux montrent que la coloration d'un vin blanc est la résultante de pigmentations élémentaires telles que celles apportées par certaines des molécules isolées.

Etant donnée leur structure chimique, les flavonoïdes ne peuvent en aucun cas intervenir dans le phénomène d'instabilité de la matière colorante des vins. De plus, ces polyphénols sont utilisés pour préserver la couleur de certains aliments. En dépit d'une faible concentration, le 3-O-rhamnosylquercétol pourrait donc être favorable à une stabilisation de la matière colorante des vins blancs.

En ce qui concerne les acides hydroxycinnamiques et dérivés, et plus particulièrement les acides caftarique et coutarique, nous savons que, dans les moûts, ces composés sont engagés dans une réaction d'oxydation enzymatique. Ainsi, ces acides interviennent dans le processus d'oxydation des polyphénols en quinones. Dans les vins, la présence de métaux catalyseurs (fer, cuivre) et une protection insuffisante vis à vis de l'oxygène pourrait engendrer un mécanisme analogue d'oxydation des composés phénoliques ; ceci pourrait constituer un élément de l'instabilité de la matière colorante observée pour certains vins blancs secs.

Figure 10. Autres substances isolées à partir d'un vin blanc liquoreux



Etude analytique de la couleur des vins blancs

L'identification structurale des pigments isolés à partir d'un vin blanc liquoreux met en évidence leur nature phénolique. Cependant, leur caractérisation par Chromatographie Liquide Haute Performance ou par Electrophorèse Capillaire Haute Performance dans les vins, montre qu'aucun d'entre eux n'est caractéristique d'un type de vin blanc (sec ou liquoreux). Il est donc difficile de préciser la différence de coloration observée entre ces deux types de vins. Aussi, une étude analytique du contenu phénolique et de la couleur des vins blancs est envisagée.

L'objectif de cette étude est de préciser l'origine de la différence de coloration observée entre vins blancs secs et vins liquoreux et d'appréhender la relation pouvant exister entre l'oxydation des polyphénols et l'instabilité de la couleur des vins.

Jusqu'à présent, la Chromatographie Liquide Haute Performance sur colonne de silice greffée C18 constitue une méthode de choix très utilisée pour l'étude analytique du contenu phénolique des vins. Toutefois, l'analyse de ces composés par injection directe des vins est limitée par les phénomènes d'absorption de ces substances sur la phase stationnaire puisqu'une part non négligeable des polyphénols n'est pas élue.

Ces dernières années, une nouvelle technique d'analyse s'est développée : l'Electrophorèse Capillaire Haute Performance. Son principe est basé sur la séparation, sous l'influence d'un champ électrique, de particules chargées ou neutres, injectées dans un tube capillaire rempli d'une solution tampon. Cette technique offre deux

modes d'utilisation : l'Electrophorèse Capillaire de Zone et l'Electrophorèse Capillaire Micellaire.

L'Electrophorèse Capillaire Micellaire permet la séparation d'espèces peu ionisées ou neutres. L'addition d'un tensio-actif dans le tampon conduit à la formation d'agrégats chargés : les micelles. La séparation de chaque molécule de soluté s'effectue en fonction de son coefficient de partage entre la phase aqueuse et la phase micellaire qui se comporte comme une « pseudo phase stationnaire ». Leur rétention dépend de leur « solubilisation » par les micelles. Cette affinité, fonction du caractère hydrophobe de la molécule, est mesurée par un temps de migration. Le temps de migration d'une substance sera d'autant plus élevé que son caractère hydrophobe est important.

Les composés phénoliques étant peu sensibles à l'application d'un champ électrique, la technique d'analyse mise en œuvre est l'Electrophorèse Capillaire Micellaire. Celle-ci offre de nombreux avantages : une simplicité de mise en œuvre, un temps d'analyse réduit, la nécessité de faibles quantités d'échantillons, une grande efficacité de séparation (105 plateaux théoriques) et surtout l'élution totale des composés analysés.

L'appareillage utilisé ne permet pas une détection au delà de 280 nm ; la couleur des vins blancs ne peut donc pas être appréciée. Aussi, un suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible (mesure de densité optique à 420 nm) est systématiquement associé à l'analyse par Electrophorèse Capillaire Haute Performance.

Ces techniques sont successivement appliquées à l'analyse directe des vins

blancs, à l'étude de fractions phénoliques issues de ces vins après fractionnement sur résine de polyvinylpyrrolidone (PVP) ou par précipitations successives, ainsi qu'au suivi analytique d'essais d'oxydation chimique de substrats phénoliques en solution modèle dont la composition reflète globalement celle d'un vin.

I. ETUDE ANALYTIQUE DES VINS BLANCS

L'appareil d'électrophorèse capillaire utilisé est le P/ACE System 2100 Beckman. Les analyses sont réalisées avec un capillaire de silice (87 cm x 75 µm I. D.), à 25 °C. La tension appliquée est de 30 kV. Le tampon de séparation est une solution aqueuse d'acide borique (50 mM), de dodécylsulfate de sodium (50 mM), additionnée de 10 % vol. d'acétonitrile et ajustée à pH = 9 par addition de soude (N). L'injection des échantillons est réalisée par pression pendant 15 secondes.

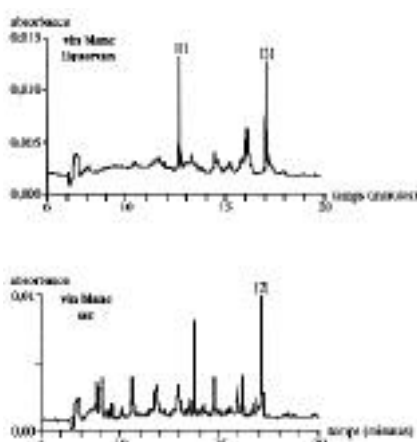
L'analyse de plusieurs vins blancs liquoreux et secs a permis de mettre en évidence un profil électrophorétique particulier pour chaque type de vin (Figure 11).

Pour des temps de migration inférieurs à 14 minutes, le profil électrophorétique d'un vin blanc liquoreux diffère de celui d'un vin blanc sec, essentiellement par la présence d'un pic [1] absent dans les vins blancs secs. Au delà de 14 minutes, on remarque une similitude des profils électrophorétiques notamment au niveau la dernière fraction [2] à caractère hydrophobe marqué.

Après oxydation chimique du vin blanc sec, aucune modification du profil électrophorétique n'est observée. Seules les proportions relatives de chacun des pics électrophorétiques varient et on

observe essentiellement une augmentation maximale de la dernière fraction à caractère hydrophobe marqué. Au delà d'une certaine concentration, que l'on peut qualifier de « critique », l'augmentation de ce caractère hydrophobe peut inhiber toute solvation des molécules concernées et entraîner leur précipitation. Un tel comportement peut expliquer le phénomène de

Figure 11. Profils électrophorétiques de vins blancs secs et liquoreux (280 nm)



précipitation parfois observé au cours de la dégradation de la matière colorante des vins blancs secs oxydés. L'application de l'Electrophorèse Capillaire Micellaire Haute Performance à l'analyse directe des vins blancs permet de repousser les limites rencontrées en Chromatographie Liquide Haute Performance. Quel que soit l'état d'oxydation d'un vin blanc, l'élution des composés est totale. Cette technique a permis de mettre en évidence un profil caractéristique de chaque type de vin et montre que l'oxydation d'un vin blanc sec se traduit par une augmentation de la concentration des substances les plus hydrophobes.

II. ETUDE ANALYTIQUE DE FRACTIONS PHÉNOLIQUES

L'étude directe des vins, milieux

complexes, permet une analyse globale du phénomène d'oxydation des vins blancs secs et l'observation d'une différence de constitution entre vins blancs secs et vins liquoreux sans toutefois pouvoir la préciser. Il est donc indispensable d'aborder l'étude de fractions phénoliques isolées issues de ces vins et obtenues :

- soit par fractionnement sur polyvinylpyrrolidone,
- soit par précipitations successives.

Ces fractionnements sont effectués sur plusieurs vins blancs secs avant et après leur oxydation (VBSNO et VBSO) ainsi que des vins blancs liquoreux (VBL) d'origines diverses.

Pour chaque vin témoin et ses fractions, une lecture de la densité optique à 420 nm est effectuée et permet de déterminer la contribution de chaque fraction à la couleur des vins.

Chaque vin a fait l'objet d'une analyse par Electrophorèse Capillaire Micellaire servant de référence pour suivre, par cette même technique, les différentes étapes des fractionnements envisagés. Les conditions opératoires sont identiques à celles mises en œuvre lors de l'analyse directe des vins (voir § I, page 9).

II. 1. FRACTIONNEMENT SUR POLYVINYLPIRROLIDONE (PVP)

Le fractionnement des vins blancs sur résine de PVP permet de fixer la totalité de leur contenu phénolique et de leur matière colorante.

Un lavage de la résine par l'eau distillée permet d'éliminer les sels, les sucres, les acides organiques et les composés azotés dans une fraction dite non phénolique, notée FNP. Les composés phénoliques sont alors désorbés successivement en deux fractions notées respectivement FP1 et FP2.

Quel que soit le type de vin étudié, la fraction phénolique (FP1 + FP2) représente plus de 50 % de leur matière colorante (Figure 12). La contribution de la fraction FP2 est toujours majoritaire. Elle semble favorisée par le développement de la pourriture noble puisqu'elle représente 63 % de la couleur des vins blancs liquoreux. Elle augmente après l'oxydation d'un vin blanc sec ; ceci traduit, ainsi, un phénomène de polymérisation des composés phénoliques car les substances les plus retenues sur PVP (FP2) possèdent un degré de condensation plus élevé que les molécules éluées dans FP1.

La caractérisation des vins témoins et de chaque fraction par Electrophorèse Capillaire Micellaire (Figure 13) montre que FNP est toujours éluee en début d'analyse suivie respectivement de FP1 et FP2. Sachant que l'oxydation chimique d'un vin blanc sec s'accompagne d'une augmentation de la concentration des substances les plus hydrophobes (voir § I, page 9) correspondant ici à la fraction FP2, l'utilisation de la PVP met donc en évidence qu'il s'agit de molécules condensées.

Figure 12. Contribution des fractions non phénoliques et phénoliques à la couleur des vins blancs

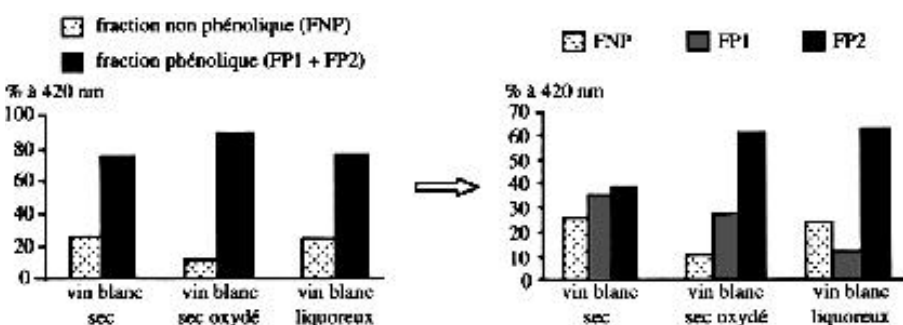
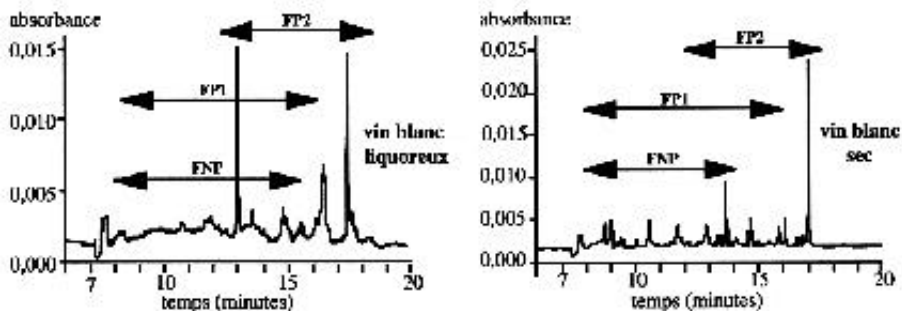


Figure 13. Caractérisation des fractions FNP, FP1 et FP2 par Electrophorèse Capillaire Micellaire Haute Performance (280 nm)



Le fractionnement des vins blancs sur résine de PVP permet de relier l'oxydation chimique d'un vin blanc sec décelable par un brunissement de sa couleur à un phénomène de polymérisation des substances phénoliques et à l'augmentation du caractère hydrophobe des substrats formés.

II. 2. FRACTIONNEMENT PAR PRÉCIPITATIONS SUCCESSIVES

Deux fractions phénoliques sont obtenues par précipitations successives des vins blancs. La première fraction, notée P1 est précipitée par addition d'un excès d'éthanol à froid. La deuxième fraction, notée P2, est précipitée par un mélange binaire méthanol/chloroforme. Le surnageant résiduel est noté S.

Dans tous les vins blancs considérés, la participation de P1 à leur couleur n'est pas significativement différente et augmente après oxydation des vins blancs secs (Figure 14).

D'une manière générale, la fraction P2 est peu colorée (< 30%). L'oxydation chimique n'intervient pas sur cette fraction. Par contre, la contribution de P2 à la matière colorante d'un vin liquoreux est plus élevée que celle d'un vin blanc sec. Ceci constitue la différence essentielle observée entre les deux types de vin et peut s'expliquer :

- soit par une concentration plus élevée des substances précipitables par le mélange méthanol/chloroforme dans les vins blancs liquoreux,
- soit par l'absence de ces mêmes substances dans les vins blancs secs ; celles-ci seraient alors caractéristiques des vins liquoreux.

La fraction S représente 66 % de la couleur des vins blancs sec et sa contribution diminue (54 %) après oxydation chimique. Dans le cas des vins liquoreux, le pourcentage de matière colorante attribué à S est faible (36 %). Malgré ces différences, le rapport $r = \sqrt{F(d_{420}) ; d_{280}}$ est constant quel que soit le type de vin traité ($r_{VBSNO} = 1,8$; $r_{VBSO} = 1,9$; $r_{VBL} = 1,7$). Ceci suggère que les substances constitutives de cette fraction sont du même type mais que leurs concentrations varient selon les vins ; elles sont vraisemblablement sensibles à l'oxydation chimique et vis à vis de *Botrytis cinerea*.

Quel que soit le type de vin blanc étudié, le profil électrophorétique de

Figure 14. Contributions des fractions P1, P2 et S à la couleur des vins blancs

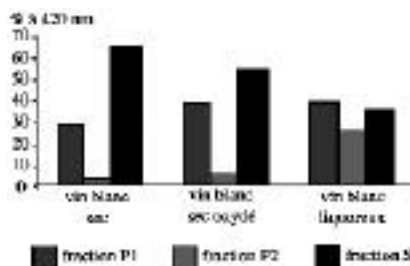
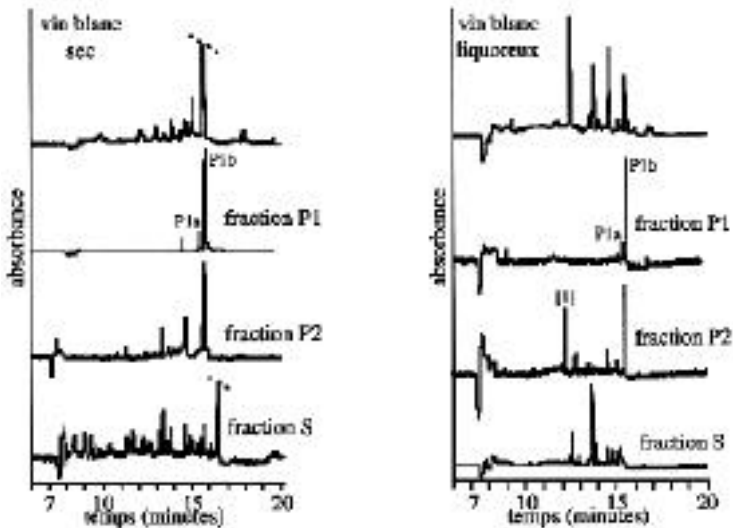


Figure 15. Caractérisation des fractions P1, P2, et S par Electrophorèse Capillaire Micellaire Haute Performance (280 nm)



P1 est identique et caractérisé par deux pics notés P1a et P1b dont les temps de migration avoisinant les 16 minutes attestent de leur caractère hydrophobe (Figure 15).

Dans le cas d'un vin liqueux, P2 est caractérisée par la présence d'un pic élué à 12,5 minutes [1], déjà mis en évidence lors de l'analyse directe des vins et absent des vins blancs secs. Ce pic correspondrait à la migration d'une substance spécifique des vins liqueux.

Après fractionnement des vins par précipitations successives, les analyses par Electrophorèse Capillaire Micellaire permettent de souligner une différence de constitution entre vin blanc sec et vin liqueux ; ces derniers renferment une substance détectée à 280 nm, précipitable par le mélange méthanol/chloroforme et possédant un caractère hydrophile marqué. Son absorption à 280 nm ne préjuge en rien de sa participation à la coloration de ce type de vin. De plus, en Electrophorèse Capillaire Micellaire, aucun des produits isolés au cours de l'extraction de la matière colorante d'un vin blanc liqueux ne présente le temps de migration de ce composé.

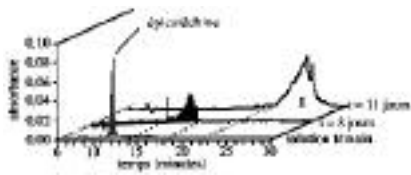
III. ESSAIS D'OXYDATION DE COMPOSÉS PHÉNOLIQUES EN SOLUTIONS MODELES

Afin d'appréhender le phénomène de brunissement de la couleur des vins blancs secs, des essais d'oxydation de substrats phénoliques en solutions modèles sont entrepris. Les différents composés étudiés sont des flavonoïdes glycosylé ou non, des acides phénols (acides benzoïques et cinnamiques) et des flavan-3-ols (catéchine et épicatechine). Ces substrats sont oxydés par l'oxygène de l'air en présence de fer ou par le peroxyde d'hydrogène.

D'une manière générale, le suivi de ces essais d'oxydation montre que les flavanols monomères sont plus réactifs que les acides phénols, eux-mêmes plus sensibles que les flavonoïdes. Seuls les résultats concernant les flavanols monomères, substances les plus réactives, sont ici abordés.

Quel que soit l'agent d'oxydation, ces essais montrent que l'épicatechine est plus réactive que la catéchine et conduisent à la formation de composés plus ou moins jaunes puis bruns, dont le caractère hydrophobe augmente au

Figure 16. Profils électrophorétiques (280 nm) des solutions d'épicatéchine au cours des essais d'oxydation par l'oxygène de l'air

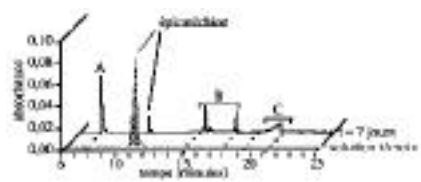


cours du temps. A terme, ces produits précipitent.

Lorsque l'agent d'oxydation est l'oxygène de l'air, les spectres d'absorption UV-visible des solutions mettent en évidence l'apparition d'un maximum d'absorption vers 450 nm, traduisant l'apparition d'un chromophore. L'évolution des spectres Infra-Rouge laisse supposer la formation d'un catéchine ortho-quinonique sur son cycle B. Le suivi de ces essais par Electrophorèse Capillaire Micellaire (Figure 16 : exemple de l'épicatéchine) montre une dégradation totale du composé initial et l'apparition d'un massif (I à t = 8 jours puis II à t = 11 jours) dont l'intensité et le temps de migration augmentent au cours du temps ; ceci témoigne de l'augmentation du caractère hydrophobe des substrats formés.

Lorsque l'agent d'oxydation est le peroxyde d'hydrogène, le brunissement des solutions est moins intense, la formation d'un précipité est retardée et aucun maximum d'absorption n'est observé dans le domaine du visible. Le processus chimique intervenant est donc différent du précédent. Le suivi de ces essais par Electrophorèse Capillaire Micellaire (Figure 17 : exemple de l'épicatéchine) montre une dégradation partielle du composé initial, la formation d'un pic majoritaire A de l'éthanal, la

Figure 17. Profils électrophorétiques (280 nm) des solutions d'épicatéchine au cours des essais d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène



formation de pics parfaitement résolus entre 15 et 18 minutes (B) ainsi qu'un massif (C) caractéristique de molécules hydrophobes.

La nature des substrats formés au cours des essais d'oxydation des flavan-3-ols monomères dépend de l'agent d'oxydation.

- Lorsque celui-ci est l'oxygène de l'air, l'oxydation des ortho-diphénols en ortho-quinones semble être la réaction principale ; celles-ci, très réactives, se condensent rapidement pour former des structures à caractère hydrophobe marqué.
- Lorsque l'agent d'oxydation est le peroxyde d'hydrogène, l'oxydation de l'éthanol présent dans les solutions modèles en éthanal paraît favorisée au détriment de celle des flavanols, d'où une moindre intensité du brunissement des solutions. En effet, en milieu acide, l'éthanal formé pourrait réagir avec les sommets activés d'un flavanol et intervenir en tant qu'agent de liaison entre deux unités monomères au cours d'une polymérisation. Des composés d'une telle nature ont récemment été décrits dans la littérature après préparation en solution modèle.

Dans les vins, étant donnée la présence de flavanols et la formation d'éthanal au cours de leur oxydation, la coexistence des deux processus peut être envisagée.

Conclusion

Afin d'accéder à une meilleure connaissance de la matière colorante des vins blancs et de préciser l'origine d'une différence de coloration entre vins blancs secs et liquoreux, l'extraction des pigments directement à partir des vins et l'étude analytique de leur couleur ont été successivement réalisées.

- La mise au point d'une méthode de fractionnement de la matière colorante des vins blancs alliant les chromatographies liquides basse pression et haute performance a permis d'isoler et de purifier treize des dix sept constituants majoritaires mis en évidence.

- La détermination structurale de ces substances est réalisée par spectroscopie d'absorption UV-visible, par Résonance Magnétique Nucléaire bidimensionnelle et par Spectrométrie de Masse. Leurs caractéristiques chromatographiques sont définies par Chromatographie Liquide Haute Performance et par Electrophorèse Capillaire Micellaire Haute Performance.

Les arguments structuraux ont permis d'identifier avec certitude six substances phénoliques contribuant à la couleur des vins blancs :

- le 3-O-rhamnosylquercétol est extrait directement du vin pour la première fois ; ce flavonoïde glycosylé présent en faible concentration est reconnu pour ses propriétés colorantes et antioxydantes,

- les acides caftarique et coutarique, présents dans les vins blancs liquoreux à des concentrations inférieures à celles des vins blancs secs, sont décrits par RMN bidimensionnelle ce qui, jusque là, n'avait jamais été réalisé ; les

acides p-coumarique et caféique sont également isolés et identifiés,

- l'acide 7-O-β-D glucosyl p-coumarique, jusqu'ici, n'avait jamais été mis en évidence dans les vins blancs.

Pour la première fois, ces substances sont caractérisées individuellement et identifiées dans les vins par Electrophorèse Capillaire Micellaire Haute Performance.

Ces résultats contribuent à une meilleure connaissance des composés colorants entrant dans la constitution phénolique des vins blancs liquoreux. Cependant, les substances isolées existent à la fois dans les vins blancs secs et liquoreux ; il était donc difficile de préciser l'origine de la différence de coloration entre ces deux types de vins. Aussi, une étude des vins, par Electrophorèse Capillaire Micellaire Haute Performance, avant et après leurs fractionnements a été entreprise, ainsi que l'oxydation de composés phénoliques en solution modèle.

- L'application de l'Electrophorèse Capillaire Micellaire à l'analyse directe des vins permet de repousser les limites rencontrées lors de la mise en œuvre de Chromatographie Liquide Haute Performance. L'élution des divers composés analysés est totale. Leur caractère hydrophobe constitue désormais le paramètre prépondérant que nous devons considérer.

Cette technique permet de différencier les vins blancs secs et liquoreux par un profil électrophorétique caractéristique et montre que l'oxydation chimique d'un vin blanc sec se traduit par une augmentation de la concentration des composés les plus hydrophobes. Il s'agit de molécules condensées mises

en évidence par l'utilisation de la polyvinylpyrrolidone.

Une substance détectée à 280 nm, absente des vins blancs secs, est insoluble dans le mélange binaire méthanol/chloroforme et pourrait être à l'origine d'une différence de coloration des vins liquoreux ; cependant, l'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas d'établir s'il s'agit éventuellement d'un pigment.

- Les essais d'oxydation chimique de substrats phénoliques (flavonoïdes, acides phénols, catéchine, épicatechine) en solutions modèles par l'oxygène de l'air ou par le peroxyde d'hydrogène conduit à la formation de composés plus ou moins jaunes puis bruns, dont le caractère hydrophobe augmente au cours du temps. A terme, ces produits précipitent, rappelant ainsi les phénomènes observés au cours de l'oxydation des vins blanc secs.

Bibliographie

- ABBAL P. ; BOULET J.C. ; MOUTOUNET M. 1992 - *Utilisation de paramètres physiques pour la caractérisation de la véraison des baies de raisin*. J. Int. Sci. Vigne Vin, **26**, 231-237.
- AFANAS'EV I.B. ; DOROZHKO A.I. ; BRODSKII A.V. ; KOSTYUK V.A. ; POTAPOVITCH A.I. 1989 - *Chelating and free radical scavenging mechanisms of inhibitory action of rutin and quercetin in lipid peroxidation*. Biochem. Pharmacol., **38**, 1763-1769.
- AGRAWAL P.K. 1992 - *NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides*. Phytochemistry, **31**, 3307-3330.
- ALONSO E., REVILLA E., ESTRELLA I., DIEZ C. 1986 - *Qualitative analysis of flavonol of two wines, one red and one white, of « Valdepenas » vintage*. Sci. Alim., **6** (3), 361-372.
- AMIOT M.J. ; AUBERT S. ; NICOLAS J. ; GOUPY P. ; APARCICIO P. 1992 - *Composition phénolique et sensibilité au brunissement de différentes variétés de pomme et de poire à maturité*. in : 16e Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Lisbonne. 48-51.
- ANDARY C. 1993 - *Caffeic acid glycoside esters and pharmacology*. in : « Polyphenolic phenomena ». Edited by Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 237-245.
- ARCHAMBAULT J.C. ; MORIN P. ; GAYDOU E. ; BIESE J. ; ANDRE P. ; DREUX M. 1994 - *Optimization of pH and SDS concentration factors in MECC separation of flavonoids*. in : « Polyphenols 94. 17th International conference on polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 437-438.
- ARNOLD R.A. ; NOBLE A.C. ; SINGLETON V.L. 1980 - *Bitterness and astringency of phenolic fractions in wine*. J. Agric. Food Chem., **28**, 675-678.
- ARPENTINE G. ; FERNANDEZ Y. ; BOURZEIX M. ; MITJAVILA S. 1992 - *Relation entre la structure d'une série de proanthocyanidols et leur capacité à piéger le radical superoxyde*. in : 16e Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Lisbonne. 237-240.
- ASO K., NAKAYAMA T., MAKI M. 1954 - *The bitter components in alcoholic drinks : I. The tyrosol content in sake*. J. Ferment. Technol., **31**, 43-47.
- AUGUSTE M.H. 1979 - *Application de la chromatographie en phase liquide à haute pression à l'analyse des maûts et des vins*. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux II.
- BAILEY R.G. ; NURSTEN H.E. ; Mc DOWELL I. 1993 - *The chemical oxidation of catechins and other phenolics : a study of the formation of black tea pigments*. J. Sci. Food Agric., **63**, 455-464.
- BAKKER J. ; ARNOLD G.M. 1993 - *Analysis of sensory and chemical data for color evaluation of a range of red port wines*. Am. J. Enol. Vitic., **44** (1), 27-34.
- BALAS L. 1992 - *Tanins catéchiques : isolement, hémisynthèse et analyse structurale par RMN 2D homo- et hétéro-nucléaire. Contribution à l'étude des tanins du raisin et des vins de Bordeaux*. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux II.
- BALAS L. ; VERCAUTEREN J. 1994 - *Extensive high resolution reverse 2D NMR analysis allows structural elucidation of procyanidin oligomers*. Mag. Reson. Chem., **32**, 386-393.
- BALAS L. ; VERCAUTEREN J. ; LAGUERRE M. 1995 - *2D NMR structure elucidation of proanthocyanidins : the special case of the catechin-(4a-8)-catechin- (4a-8)-catechin trimer*. Magn. Reson. Chem., **33**, 85-94.
- BARANOWSKI J.D. ; NAGEL C.W. 1981 - *Isolation and identification of the hydroxycinnamic acid derivatives in white Riesling wine*. Am. J. Enol. Vitic., **32** (1), 5-13.
- BAROFSKY D.F. 1989 - *FAB-MS applications in the elucidation of proanthocyanidin structures*. in : « Chemistry and Significance of Condensed Tannins ». Edited by Hemingway R.W., Karchesy J.J., Branham S.J. - Plenum Press : New York, London. 175-195.
- BATE-SMITH E.C. 1953 - *Colour reactions of flowers attributed to flavanols and carotenoid oxides*. J. Exp. Bot., **4**, 1-9.
- BATE-SMITH E.C. 1954 - *Leuco-anthocyanins. I. Detection and identification of leuco-anthocyanins formed from leuco-anthocyanins in plant tissues*. Biochem. J., **58**, 122-125.
- BATE-SMITH E.C. 1973 - *Haemanalysis of tannins: the concept of relative astringency*. Phytochemistry, **12**, 907-912.
- BAX A., SUBRAMANIAN S. 1986 - *Sensitivity-enhanced two-dimensional heteronuclear shift correlation NMR spectroscopy*. J. Magn. Reson., **67**, 565-569.
- BAX A. ; SUMMERS M.F. 1986 - *1H and 13C assignments from sensitivity-enhanced detection of heteronuclear multiple-bond connectivity by 2D multiple quantum NMR*. J. Am. Chem. Soc., **108**, 2093-2094.
- BENGOECHEA M.L. ; HERNANDEZ T. ; GOMEZ-CORDOVES C. 1994 - *Influence of sulphur dioxide on yeast activity. Phenolic composition of white wines*. in : « Polyphenols 94. 17th International Conference on Polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 237-238.
- BESSON V. 1989 - *RMN impulsionnelle et détermination de structures de saponines, de flavonoïdes et d'oligosaccharides. Thèse de doctorat*. Université de Reims - Champagne - Ardennes.
- BIAU S. ; DUMON M.C. ; GLORIES Y. ; VERCAUTEREN J. 1995a - *Etude des polyphénols des vins blancs de Bordeaux*. in : Actualités œnologiques 95. 5ème Symposium International d'Œnologie. - Bordeaux.
- BIAU S. ; VERCAUTEREN J. ; GLORIES Y. 1995b - *Etude de la matière colorante des vins blancs de Bordeaux*. in : Journée technique du CIVB. Actes du colloque. - CIVB. - Bordeaux. 111-115.
- BJERGEGAARD C. ; MICHAELSEN S. ; SØRENSEN H. 1992 - *Determination of phenolic carboxylic acids by micellar electrokinetic capillary chromatography and evaluation of factors affecting the method*. J. Chromatogr., **608**, 403-411.
- BOUKHARTA M. 1988 - *Etude des flavonoïdes de Vitis vinifera : structure des proanthocyanidines des pépins de raisin, de sarments et de feuilles de vigne*. Thèse de doctorat de l'INPL. Nancy.
- BOUKHARTA M. ; GIRARDIN M. ; METCHE M. 1990 - *Etude comparative des proanthocyanidines polymères des sarments et des feuilles de vigne (Vitis Vinifera)*. in : 15ème Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Strasbourg. 41-44.
- BOURZEIX M. 1967 - *Le dosage des flavonols du vin et des extraits de raisin*. Ann. Technol. Agric., **16**, 349-355.
- BOURZEIX M. ; BANIOL P. 1966 - *L'isolement des flavonols du vin par chromatographie sur couche mince de cellulose*. Ann. Technol. Agric., **15**, 211-217.
- BOURZEIX M. ; HEREDIA N. ; NATCHKOV D. 1973 - *Isolement quantitatif du monoglucoside du malvidol du vin rouge ou d'extraits méthanoliques de marc de raisins*. J. Chromatogr., **87**, 269-270.
- BOURZEIX M. ; WEYLAND D. ; HEREDIA N. 1986 - *Etude des catéchines et des procyanidols de la grappe de raisin, du vin et d'autres dérivés de la vigne*. Bull. O.I.V., **669-670**, 1171-1254.
- BROUILLARD R. 1986 - *Organisation des anthocyanes dans leurs sites naturels*. in : 13ème Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Montpellier. 76-94.
- BROUILLARD R. ; CHEMINAT A. ; MAZZA G. 1988 - *La réaction de copigmentation*. in : 14ème Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Ontario. 12-19.
- BROUILLARD R. ; DANGLES O. ; JAY M. ; BIOLLEY J.P. 1993 - *Polyphenols and pigmentation in plants*. in : « Polyphenolic phenomena ». Edited by Scalbert A. INRA Editions : Paris. 41-48.
- BRUNETON J. 1993 - *Pharmacognosie. Phytochimie, Plantes médicinales*. 2ème édition. - Technique & Documentation - Lavoisier : Paris.
- BURTON D.E. ; SEPANIAK M.J. 1986 - *Analysis of B6 vitamins by micellar electrokinetic capillary chromatography with laser-excited fluorescence detection*. J. Chromatogr. Sci., **24**, 347-351.
- CABALLERO ABELLAN J. ; PIFFERI P.G. ; G S. 1992 - *Reduction de brunissement des vins blancs avec un polymer ester et rôle des procyanidines*. in : 16e Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Lisbonne. 44-47.
- CANET D. 1991 - *La RMN. Concepts et méthodes*. - InterEditions : Paris.
- CANTARELLI C. ; GIOVANELLI G. 1990 - *Traitements de stabilisation des vins blancs par oxydation enzymatique des polyphénols*. Rev. Fr. Œnol., **15**, 25.
- CANTARELLI C. ; PERI C. 1964 - *The leucoanthocyanins in white grapes : their distribution, amount and fate during fermentation*. Amer. J. Enol. Viticult., **15**, 146-153.
- CELESTE M. ; TOMAS C. ; CLADERA A. ; ESTELA J.M. ; CERDA V. 1992 - *Enhanced automatic flow-injection determination of the total polyphenol index of wines using Folin-Ciocalteu reagent*. Anal. Chim. Acta, **269**, 21-28.
- CELESTE M. ; TOMAS C. ; CLADERA A. ; ESTELA J.M. ; CERDA V. 1994 - *Thermometric titration of polyhydric phenols : application to the determination of the tannin content in wines*. in : « Polyphenols 94. 17th International Conference on Polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 467-468.
- CHAMPAGNOL F. 1984 - *Éléments de physiologie de la vigne et de la viticulture*. Champagnol, F. : Saint-Gely-du-Fesc.
- CHATONNET P. ; BARBE C. ; CANAL-LLAUBERES R.S. ; DUBOURDIEU D. ; BOIRON J.N. 1992 - *Incidences de certaines préparations pectolytiques sur la teneur en phénols volatils des vins blancs*. J. International Sci. Vigne Vin, **26** (4), 253-269.
- CHEBAN P.L., RUSSO A.G., SHVETS S.A., MUSTYATSE G.F. 1976 - *Phenolic compounds from the leaves of grape plants*. Khim. Prir. Soedin., **4**, 537-538.
- CHEYNIER V. ; RIGAUD J. 1986 - *HPLC separation and characterization of flavonols in the skins of Vitis vinifera var. Cinsault*. Am. J. Enol. Vitic., **37** (4), 248-251.

- CHEYNIER V.; TROUSDALE E.; SINGLETON V.L.; SALGUES M.; WYLDE R. 1986 - Characterization of 2-S-Glutathionyl caffeic acid and its hydrolysis in relation to grapes wines. *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 217-221.
- CHEYNIER V.; BASIRE N.; RIGAUD J. 1989a - Mechanism of trans-caffeoyltartaric acid and catechin oxidation in model solutions containing grape polyphenoloxidase. *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 1069-1071.
- CHEYNIER V.; RIGAUD J.; MOUTOUNET M. 1989b - High-performance liquid chromatographic determination of the free o-quinones of trans-caffeoyltartaric acid, 2-S-glutathionylcaffeoyltartaric acid and catechin in grape must. *J. Chromatogr.*, **472**, 428-432.
- CHEYNIER V. 1990 - Influence des composés phénoliques sur les propriétés organoleptiques des vins; in : 15ème Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Strasbourg, 275-284.
- CHEYNIER V.; RIGAUD J.; MOUTOUNET M. 1990 - Oxidation kinetics of trans-caffeoyltartrate and its glutathione derivatives in grape musts. *Phytochemistry*, **29**, 1751-1753.
- CHEYNIER V.; RICARDO DA SILVA J.M. 1991 - Oxidation of grape procyanidins in model solutions containing trans-caffeoyltartaric acid and polyphenol oxidase. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1047-1049.
- CHEYNIER V.; RIGAUD J.; RICARDO DA SILVA J.M. 1992 - Structure of procyanidin oligomers isolated from grape seeds in relation to some of their chemical properties; in : « Plant Polyphenols ». Edited by Hemingway R.W., Laks P.E. - Plenum Press : New York, 281-294.
- CHEYNIER V.; FULCRAND H.; GUYOT S.; SOUQUET J.M.; MOUTOUNET M. 1995 - Oxydation enzymatique et chimique des polyphénols au cours de la vinification; in : 4ème Symposium International. Innovations in Enologie. - Messe Stuttgart, Killesberg, 50-59.
- COHEN A.S.; NAJARIAN D.; SMITH J.A.; KARGER B.L. 1988 - Rapid separation of DNA restriction fragments using capillary electrophoresis. *J. Chromatogr.* **458**, 323-333.
- CRAVERO M.C.; DI STEFANO R. 1992 - Phenolic composition of grape varieties cultivated in Piedmont. *Vignevin*, **19** (5), 47-54.
- CUI C.B.; TEZUKA Y.; KIKUCHI T.; NAKANO H.; TAMAOKI T.; PARK J.H. 1992 - Constituents of a Fern, *Davallia mariesii* MOORE. I. Isolation and structures of a novel norcarotane sesquiterpene glycoside, a chromone glucuronide, and two epicatechin glycosides. *Chem. Pharm. Bull.* **40** (8), 2035-2040.
- CZOCHANKA Z.; FOO L.Y.; PORTER L.J. 1979 - Compositional changes in lower molecular weight flavans during grape maturation. *Phytochemistry*, **18**, 1819-1822.
- DANGLES O.; WIGAND M.C.; BROUILLARD R. 1992 - Polyphenols in plant pigmentation: the copigmentation case; in : 16e Conférence internationale du Groupe Polyphénols - Liborne, 209-216.
- DE FREITAS V. 1995 - Recherches sur les tanins condensés : application à l'étude des structures et propriétés des procyanidines oligomères du raisin et du vin. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux II.
- DE WHALLEY C.J.; RANKIN S.M.; HOULT J.R.S.; JESSUP W.; LEAKE D.S. 1990 - Flavonoids inhibit the oxidative modification of low density lipoproteins by macrophages. *Biochemical Pharmacology*, **39** (11), 1743-1750.
- DELCOUR J.A.; VERHULST L.L.; GEYS R.; DELIEVER H.; DONDEYNE P. 1981 - Trimeric and oligomeric flavanoids in beer : a joint application of Sephadex LH-20 and reversed-phase gradient elution high-performance liquid chromatography. *J. Inst. Brew.* **87**, 391-393.
- DERDELINCKX G.; JERUMANIS J. 1984 - Separation of malt and hop proanthocyanidins on Fractogel TSK HW-40 (S). *J. Chromatogr.* **285**, 231-234.
- DI STEFANO R.; GUIDONI S. 1990 - XAD2 resin in separation of phenolics. *Vitis*, **29**, 71-78.
- DOMON B.; SCHAUFELBERGER D.; HOSTETT-MANN K. 1982 - Spectrométrie de masse de glycosides flavoniques non dérivés; in : 11ème Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Narbonne, 401-407.
- DOURNEL J.M. 1985 - Recherches sur les combinaisons anthocyanes flavoniques. Influence de ces réactions sur la couleur des vins rouges. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux II.
- DUBERNET M.; RIBEREAU-GAYON P. 1973 - Les « polyphénoloxydases » du raisin sain et du raisin parasité par *Botrytis cinerea*. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **277**, 975-978.
- DUBOIS M.A.; ZOLL A. 1982 - Méthode d'isolement de C-glycosylflavones naturelles par CLHP semi-préparative; in : 11ème Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Narbonne, 328-337.
- DUMON M.C. 1990 - Recherches analytiques sur les pycnogénols. Thèse de doctorat d'état. Université de Bordeaux II.
- EHRlich F. 1911 - Fermentation of tyrosine to p-hydroxyphenetyl alcohol (Tyrosol). *Agric. Techn. Inst.*, **44**, 139-146.
- EHRlich F.; PISTSCHIMUKA P. 1913 - Synthese of tyrosol and its transformation into hordenine. *Agric. Techn. Inst.*, **45**, 2428-2737.
- ESCRIBANO-BAILON T.; GUTIERREZ-FERNANDEZ Y.; RIVAS-GONZALO J.C.; SANTOS-BUELGA C. 1992 - Characterization of proanthocyanidins of Vitis vinifera variety Tinta del Pais grape seeds. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 1794-1799.
- FERNANDEZ DE SIMON B.; HERNADEZ T.; ESTRELLA I. 1994 - Influence of temperature and pH on flavonoid separation by capillary electrophoresis; in : « Polyphenols 94. 17th International Conference on polyphenols ». Edited by Scalbert A. - INRA Editions : Paris, 435-436.
- FERREIRA D.; BRANDT V. 1989 - New NMR experiments applicable to structure and conformation analysis; in : « Chemistry and significance of condensed tannins ». Edited by Hemingway R.W., Karchesy J.J., Branham S.J. - Plenum Press : New York, London, 153-173.
- FERREIRA D.; STEYNERBERG J.P.; BURGER J.; BEZUIDENHOUDT B.C.B. 1992 - Oxydation and rearrangement reactions of condensed tannins; in : « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Laks P.E. - Plenum Press : New York, London, 349-384.
- FINGER A. 1994 - In-vitro studies on the effect of polyphenol oxidase and peroxidase on the formation of polyphenolic black tea constituents. *J. Sci. Food Agric.*, **66**, 293-305.
- FLANZY M.; BOURZEIX M. 1968 - L'utilisation de la chromatographie sur couches minces pour séparer quantitativement les flavonols des anthocyanes des extraits et jus de raisin et des vins en vue du dosage de ces colorants jaunes. *Qual. Plant. Mater. Veg.*, **16**, 297-303.
- FOO L.Y. 1981 - Proanthocyanidins : gross chemical structures by infrared spectra. *Phytochemistry*, **20**, 1397-1402.
- FOO L.Y.; KARCHESY J.J. 1989 - Procyanidin dimers and trimers from Douglas fir inner bark. *Phytochemistry*, **28**, 1743-1747.
- FORVILLE L. 1995 - Typage des clones de cépages de vigne par « cartographie RMN ». Thèse de doctorat. Université de Bordeaux II.
- FRANKEL E.N.; KANNER J.; GERMAN J.B.; PARKS E.; KINSELLA J.E. 1993 - Inhibition of oxidation of human low-density lipoprotein by phenolic substances in red wine. *Lancet*, **341**, 454-457.
- FULCRAND H.; CHEMINAT A.; BROUILLARD R.; CHEYNIER V. 1994 - Characterization of compounds obtained by chemical oxidation of caffeic acid in acidic conditions. *Phytochemistry*, **35**, 499-505.
- GALLOWAY D.F. 1989 - The biological significance of tannins : An overview; in : « Chemistry and significance of condensed tannins ». Edited by Hemingway R.W., Karchesy J.J., Branham S.J. - Plenum Press : New York, London, 447-453.
- GARCIA-JARES C.; MEDINA B. 1992 - Investigación de la mezcla de vinos blancos y tintos en la elaboración de vinos rosados mediante el modelo de mínimos cuadrados parciales con variables latentes (PLS); in : XX Congreso Mundial de la Vina y del Vino. Sección 2a. Tomo III. - Madrid, La Rioja, 1-10.
- GARCIA-JARES C.; MEDINA B.; SUDRAUD P. 1992 - Caractérisation des vins rosés et claires par une mesure objective de leur couleur. *Bull. O. I. V.*, F. V. **913**, 1915, 1-5.
- GAREIL P. 1990a - L'électrophorèse de zone et la chromatographie électrocinétique capillaires. I. Principes et notions fondamentales. *Analisis*, **18**, 221-241.
- GAREIL P. 1990b - L'électrophorèse de zone et la chromatographie électrocinétique capillaires. II. Mise en œuvre expérimentale et applications. *Analisis*, **18**, 447-468.
- GASPAR J.; LAIRES A.; MONTEIRO M.; LAUREANO O.; RAMOS E.; RUEFF J. 1993 - Quercetin and the mutagenicity of wines. *Mutagenesis*, **8**, 51-55.
- GLORIES Y. 1976 - Recherches sur la structure et les propriétés des composés phénoliques polymérisés des vins rouges. III. Fractionnement des composés phénoliques avec la polyvinylpyrrolidone (p.v.p). *Connaiss. Vigne Vin*, **10** (1), 51-71.
- GLORIES Y. 1978 - Recherches sur la matière colorante des vins rouges. Thèse de doctorat d'état. Université de Bordeaux II.
- GONNET J.F. 1993 - CIELab measurement, a precise communication in flower colour : An example with carnation (*Dianthus caryophyllus*) cultivars. *J. Hort. Sc.*, **68** (4), 499-510.
- GONZALES CARTAGENA L.; PERZ-ZUNIGA F.J.; BRAVO ABAD F. 1994 - Interactions of some environmental and chemical parameters affecting the color attributes of wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, **45** (1), 43-48.

- GORINSTEIN S.; WEISZ M.; ZEMSER M.; TILIS K.; STILLER A.; FLAM I.; GAT Y. 1993 - *Spectroscopic analysis of polyphenols in white wines*. J. Ferment. Bioeng., **75**, 115-120.
- GRAMSHAW J.W. 1968 - *Phenolic constituents of beer and brewing materials. III. Simple anthocyanogens from beer*. J. Inst. Brew., **74**, 20-38.
- GROSS L.; YEUNG E.S. 1989 - *Indirect fluorimetric detection and quantification in capillary zone electrophoresis of inorganic anions and nucleotides*. J. Chromatogr., **480**, 169-178.
- GROSSMAN P.D.; COLBURN J.C.; LAUER H.H. 1989 - *A semiempirical model for the electrophoretic mobilities of peptides in free-solution capillary electro-phoresis*. Anal. Biochem., **179**, 28-33.
- GÜNTHER H. 1994 - *La spectroscopie de RMN. Principes de base, concepts et applications de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 en chimie*. - Masson : Paris.
- GUYOT S. 1994 - *Obtention et caractérisation de produits d'oxydation enzymatique de la (+) catéchine et de l'acide t-caféoyl tartrique. Inhibition d'enzymes impliquées dans la dégradation des polysaccharides pariétaux*. Thèse de doctorat. Université de Rennes I.
- HALUCK J.P.; BADDI F.; METCHE M. 1986 - *Les composés phénoliques solubles simples et liés aux pectines en relation avec le brunissement enzymatique chez la betterave à sucre*; in: Compte-rendu des XIème Journées Internationales. - Groupe polyphénols. - Montpellier. 31.
- HARBORNE J.-B. 1993 - *New naturally occurring plant polyphenols*; in: « Polyphenolic phenomena ». Edited by Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 19-22.
- HARBORNE J.-B. 1994 - *Plant polyphenols and their role in plant defense mechanisms*; in: « Polyphenols 94. 17th International Conference on polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 19-26.
- HARTWIG U.A. 1993 - *Polyphenols as signal molecules to control microorganism populations in the rhizosphere*; in: « Polyphenolic phenomena ». Edited by Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 137-142.
- HASLAM E. 1993 - *Polyphenol complexation*; in: « Polyphenolic phenomena ». Edited by Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 23-31.
- HASLAM E. 1994 - *Complexation and oxydative transformation of polyphenols*; in: « Polyphenols 94. 17th International Conference on Polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 45-55.
- HELLER W.; ERNST D.; LANGEBAERTELS C.; SANDERMANN H.J.R. 1994 - *Induction of polyphenol biosynthesis in plants during development and environmental stress*; in: « Polyphenols 94. 17th International Conference on Polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 67-78.
- HEMINGWAY R.W. 1989 - *Structural variations in proanthocyanidins and their derivatives*; in: « Chemistry and significance of condensed tannins ». Edited by Hemingway R.W., Karchesy J.J., Branham S.J. - Plenum Press : New York, London. 83-107.
- HEMINGWAY R.W.; OHARA S.; STEYNERBERG J.P.; BRANDT E.V.; FERREIRA D. 1992 - *C-H HETCOR NMR studies of proanthocyanidins and their derivatives*; in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Lacks P.E. - Plenum Press : New York, London. 321-337.
- HERGERT H.L. 1992 - *The nature of non proanthocyanidin units in condensed tannins* « from conifer wood and bark»; in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Lacks P.E. - Plenum Press : New York, London. 385-409.
- HERRICK I.W.; NAGEL C.W. 1985 - *The caffeoyl tartrate content of white Riesling wines from California, Washington, and Alsace*. Am. J. Enol. Vitic., **36** (1), 95-97.
- HERTOG M.G.L. 1995 - *Les flavonoïdes dans le thé, le vin rouge et les oignons protègent-ils contre les maladies cardiovasculaires et le cancer?* Polyphénols Actualités, **13**, 17-19.
- HORVATH S.; AUGUSTE M.N.; SOYER C.; JULIEN M.; DAMIEN G. 1993 - *Application de l'électrophorèse capillaire aux substances organiques ionisables*. Analisis, **21**, 305-312.
- HRAZDINA G. 1970 - *Column chromatographic isolation of the anthocyanidin-3,5-diglucosides from grapes*. J. Agric. Food Chem., **18**, 243-245.
- HRAZDINA G. 1992 - *Biosynthesis of flavonoids*; in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Lacks P.E. - Plenum Press : New York, London. 61-72.
- HUANG X.; PANG T.K.J.; GORDON M.J.; ZARE R.N. 1987 - *On-column conductivity detector for capillary zone electrophoresis*. Anal. Chem., **59**, 2747-2749.
- HUANG X.; GORDON M.J.; ZARE R.N. 1988 - *Quantitation of Li+ in serum by capillary zone electrophoresis with an on-column conductivity detector*. J. Chromatogr., **425**, 385-390.
- INOUE T.; NISHIKAWA H. 1992 - *Browning inhibitors containing ascorbates and flavonoid glycosides*. Appl., **90/217**, 894, 4 pp.
- IVANCHEVA S.; MANOLOVA N.; SERKEDIJEVA J.; DIMOV V.; IVANOVSKA N. 1992 - *Polyphenols from Bulgarian medicinal plants with anti-infectious activity*; in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Lacks P.E. - Plenum Press : New York, London. 717-728.
- JANINI G.M.; ISSACQ H.J. 1992 - *Micellar electrokinetic capillary chromatography : basic considerations and current trends*. J. Liquid chromatogr., **15** (6 & 7), 927-960.
- JEENER J. 1971 - *Ampere International Summer School*. - Basko Polje : Jugoslavija.
- ERUMANIS J. 1982 - *Méthodes modernes de fractionnement et d'analyse des composés phénoliques notamment par chromatographie liquide à haute performance*; in: 11ème Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Narbonne. 309-319.
- KALLITHRAKA S.; GARCIA-VIGUERA C.; BAKKER J.; BRIDLE P. 1994 - *Extraction techniques and HPLC analysis of phenolic compounds of grape seeds*; in: « Polyphenols 94. 17th International Conference on polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 227-229.
- KARCHESY J.J.; HEMINGWAY R.W.; FOO Y.L. 1986 - *Sequencing procyanidin oligomers by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry*. Anal. Chem., **58**, 2563-2567.
- KARCHESY J.J. 1989 - *Analytical methods : an overview*; in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Karchesy J.J., Branham S.J. - Plenum Press : New York, London. 197-202.
- KARCHESY J.J.; BAR Y.; CHALCKER-SCOTT L.; HELM R.F.; FOO L.Y. 1989 - *Chromatography of proanthocyanidins*; in: « Chemistry and significance of condensed tannins ». Edited by Hemingway R.W., Karchesy J.J., Branham S.J. - Plenum Press : New York, London. 139-151.
- KASPER T.J.; MELERA M.; GOZEL P.; BROWNLEE R.G. 1988 - *Separation and detection of DNA by capillary electrophoresis*. J. Chromatogr., **458**, 303-312.
- KENJIRO K.; SUZUKI Y.; KAWAI F.; MITSUDA H. 1970 - *New p-coumaril derivatives isolated from spinach leaves. II. Determination of chemical structure*. Agr. Biol. Chem., **34** (4), 517-522.
- KOLODZIEJ H. 1992 - *1H NMR spectral studies of procyanidin derivatives : diagnostic 1H NMR parameters applicable to the structural elucidation of oligomeric procyanidins*; in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Lacks P.E. - Plenum Press : New York, London.
- KONTEK A.; KONTEK A. 1994 - *Evolution of UV-spectra during enzymatic oxidation of white grape juices*; in: 17ème Conférence Internationale du Groupe Polyphénols. Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions : Paris. 173-174.
- KOVAC V.; BOURZEIX M.; HEREDIA N.; RAMOS T. 1990 - *Etude des catéchines et proanthocyanidols de raisins et vins blancs*. Rev. Fr. Œnol., **125**, 7-14.
- KRASOVSKAYA A.; WILSKAJESZKA J.; SMOLIANSKY B.; NICOLAYEVA D.; SILICH A. 1990 - *Organoleptic properties of polyphenols in natural fruits and berries pastes*; in: 15ème Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Strasbourg. 300.
- LABORDE J.-L. 1987 - *Contribution à l'étude des phénomènes d'oxydation dans les vins rouges, rôle joué par l'anhydride sulfureux*. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux II.
- LAGUNE L. 1994 - *Etude des gélamines œnologiques et des mécanismes du collage dans les vins rouges*. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux II.
- LAGUNE L.; GLORIES Y. 1995 - *Application de l'électrophorèse capillaire à l'étude des composés phénoliques des vins rouges*; in: Actualités œnologiques 95. 5ème Symposium International d'Œnologie. - Bordeaux.
- LAMUELA-RAVENTOS R.M.; WATERHOUSE A.L. 1993 - *Occurrence of resveratrol in selected californian wines by a new HPLC method*. J. Agric. Food Chem., **41** (4), 521-523.
- LAMUELA-RAVENTOS R.M.; WATERHOUSE A.L. 1994 - *A direct HPLC separation of wine phenolics*. Am. J. Enol. Vitic., **45** (1), 1-5.
- LANGCAKE P.; PRYCE R.J. 1977 - *The production of resveratrol and the viniferins by grapevines in response to ultraviolet irradiation*. Phyto-chemistry, **16**, 1193-1196.
- LANGCAKE P. 1981 - *Disease resistance of vitis spp. and the production of the stress metabolites resveratrol, g-viniferin, a-viniferin and pterostilbene*. Physiol. Plant Pathol., **18**, 213-226.
- LAPARRA J.; MICHAUD J.; MASQUELIER J. 1979 - *Action des oligomères procyanidoliques sur le cobaye carencé en vitamine C*. Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **118**, 7-13.
- LAPARRA J. 1989 - *Les procyanidines du vin. Action inhibitrice sur les radicaux libres oxygénés*; in: « Actualités Œnologiques 89 ; Comptes rendus du 4ème Symposium International d'Œnologie, Bordeaux, 15-17 juin 1989 ». Edited by Ribereau-Gayon P., Lonvaud A. - Dunod : Paris. 392-397.

- LEA A.G.H.; ARNOLD G.M. 1978 - *The phenolics of ciders: bitterness and astringency*. J. Sci. Food Agric., **29**, 478.
- LEA A.G.H.; BRIDLE P.; TIMBERLAKE C.F.; SINGLETON V.L. 1979 - *The procyanidins of white grapes and wines*. Amer. J. Enol. Viticult., **30**, 289-300.
- LEA A.G.H. 1980 - *Reversed-phase gradient high-performance liquid chromatography of procyanidins and their oxidation products in ciders and wines, optimised by Synder's procedures*. J. Chromatogr., **194**, 62-68.
- LEA A.G.H. 1982 - *Reversed-phase high-performance liquid chromatography of procyanidins and other phenolics in fresh and oxidising apple juices using a pH shift technique*. J. Chromatogr., **238**, 253-257.
- LEA A.G.H. 1992 - *Flavor, color and stability in fruit products: the effect of polyphenols*. in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Lacks P.E. - Plenum Press: New York, London. 827-847.
- LEDoux V.; DULAU L.; DUBOURDIEU D. 1992 - *Interprétation de l'amélioration de la stabilité protéique des vins au cours de l'élevage sur lies*. J. International Vigne Vin, **26** (4), 239-251.
- LEE C.Y.; JAWORSKI A. 1987 - *Phenolic compounds in white grapes grown in New York*. Am. J. Enol. Vitic., **38** (4), 277-281.
- LEMMICH J. 1995 - *Monoterpene, chromone and coumarin glucosides of *Diplolophium buchananii**. Phytochemistry, **38** (2), 427-432.
- LEVI V.; WEHR T.; TALMADGE K.; ZHU M. 1993 - *Analysis of organic acids in wines by capillary electrophoresis and HPLC*. Amer. Lab., 29-32.
- LEWIS N.G.; YAMAMOTO E. 1989 - *Tannins - Their place in plant metabolism*. in: « Chemistry and significance of condensed tannins ». Edited by Hemingway R.W., Karchesy J.J., Branham S.J. - Plenum Press: New York, London. 23-46.
- LISTER C.E.; LANCASTER J.E.; SUTTON K.H. 1994 - *Developmental changes in the concentration and composition of flavonoids in skin of a red and a green apple cultivar*. J. Sci. Food Agric., **64**, 155-161.
- LUCK G.; LIAO H.; MURRAY N.J.; GRIMMER H.R.; WARMINSKI E.E.; WILLIAMSON M.P.; LILLEY T.H.; HASLAM E. 1994 - *Polyphenols, astringency and proline-rich proteins*. Phytochemistry, **37**, 357-371.
- LUNTE S.M.; BLANKENSHIP K.D.; READ S.A. 1988 - *Detection and identification of procyanidins and flavanols in wine by dual-electrode liquid chromatography - electrochemistry*. Analyst, **113**, 99-102.
- MABRY T.J.; MARKHAM K.R.; THOMAS M.B. 1970 - *The systematic identification of flavonoids*. - Springer-Verlag: Berlin - Heidelberg - New York.
- MACHEIX J.J. 1971 - *Presence of several p-coumaric acid derivatives in apples*. C. R. Acad. Sci., **272** (8), 1097-1100.
- MACHEIX J.J.; FLEURIET A.; BILLOT J. 1990 - *Fruit Phenolics*. - CRC Press: Boca Raton.
- MACHEIX J.J.; FLEURIET A. 1993 - *Phenolics in fruits and fruit products: progress and prospects*. in: « Polyphenolic phenomena ». Edited by Scalbert A. - INRA Editions: Paris. 157-163.
- MANGIAPANE H.; THOMSON J.; SALTER A.; BROWNS.; BELL G.D.; WHITE D.A. 1992 - *The inhibition of the oxidation of low density lipoprotein by (+)-catechin, a naturally occurring flavonoid*. Biochem. Pharmacol., **43**, 445-450.
- MARKHAM K.R., TERNAL B., STANLEY R., GEIGER H., MABRY T.J. 1978 - *Carbon-13 NMR studies of flavonoids - III. Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives*. Tetrahedron, **34**, 1389-1397.
- MARTIN G.E.; ZEKTZER A.S. 1988 - *Two-Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity. A chemist's guide to experiment selection, performance, and interpretation*. - VCH Publishers: New York, Weinheim.
- MARTSON A.; HOSTETT-MANN K. 1994 - *Counter-current chromatography as a preparative tool. Applications and perspectives*. J. Chromatogr. A, **658**, 315-341.
- MASQUELIER J.; POINT G. 1955 - *Les substances vitaminiques P des vins blancs. Extraction et dosage*. Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **94**, 80-84.
- MASQUELIER J.; POINT G. 1956 - *Le leucoanthocyanone des cépages blancs de Vitis vinifera*. Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **95**, 6-11.
- MASQUELIER J.; DUMON M.C.; DUMAS J. 1981 - *Stabilisation du collagène par les oligomères procyanidoliques*. Acta Therap., **7**, 101-105.
- MASQUELIER J. 1987 - *Vins et radicaux libres. Diététique et médecine*, **14**, 141-145.
- MASQUELIER J. 1988 - *Effets physiologiques du vin. Sa part dans l'alcoolisme*. Bull. OIV, 689-690, 554-578.
- MATTICE W.L. 1989 - *Conformational analysis of oligomeric proanthocyanidins*. in: « Chemistry and significance of condensed tannins ». Edited by Hemingway R.W., Karchesy J.J. - Plenum Press: New York, London. 119-130.
- Mc FARLANE W.D., THOMPSON K.D., GAR-RATT R.H. 1963 - *Retention of clarity, color, and flavor in beer through control of the tannin content*. Am. Soc. Brewing Chemist, 98-103.
- Mc MANUS J.P.; DAVIS K.G.; BEART J.E.; GAFFNEY S.H.; LILLEY T.H.; HASLAM E. 1985 - *Polyphenol interactions. Part 1. Introduction; some observations on the reversible complexation of polyphenols with proteins and polysaccharides*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1429-1438.
- MICHAUD J.; LACAIZE P.; MASQUELIER J. 1971 - *Fractionnement des oligomères flavanoliques du raisin*. Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **110**, 111-116.
- MORALES M.; PEDRENO M.A.; MUNOZ R.; ROS BARCELO A.; CALDERON A.A. 1993 - *Oxidation of flavonols and flavanol glycosides by a hypodermal peroxidase isoenzyme from gamay rouge grape (*Vitis vinifera*) berries*. J. Sci. Food Agric., **62**, 385-391.
- MORIMOTO S.; NONAKA G.I.; NISHIOKA I. 1986 - *Tannins and related compounds XXXVIII. Isolation and characterization of flavan-3-ol glucosides and procyanidin oligomers from cassia bark (*Cinnamomum cassia* Blume)*. Chem. Pharm. Bull., **34**, 633-642.
- MORIN P.; DREUX M.; ANDRE P. 1992 - *Separation of phenolic acids by micellar electrokinetic capillary chromatography*. in: 16e Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Lisbonne. 201-206.
- MORIN P.; VILLARD F.; DREUX M.; ANDRE P. 1993 - *Borate complexation of flavanoid-O-glycosides in capillary electrophoresis. II. Separation of flavanoid-3-O-glycosides differing in their sugar moiety*. J. of Chromatography, **628**, 161-169.
- MOUTOUNET M. 1981 - *Dosage des polyphénols des moûts de raisin*. Connaiss. Vigne Vin, **15**, 287-301.
- MORIN P. 1994 - *Capillary electrophoresis as an alternative to HPLC for the separation of polyphenols*. in: « Polyphenols 94. 17th International Conference on polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions: Paris. 439-440.
- MOUTOUNET M.; CHEYNIER V.; RIGAUD J.; SOUQUET J.M. 1989 - *Les mécanismes d'oxydation mis en jeu lors de la préparation des moûts destinés à l'élaboration de vins blancs. Conséquences technologiques*. R. F. CE., **117**, 23-29.
- MURROUGH I.; DOWELL J. 1978 - *Chromatographic separation and automated analysis of flavonols*. Anal. Biochem., **91**, 92-100.
- MYERS T.E.; SINGLETON V.L. 1979 - *The nonflavonoid phenolic fraction of wine and its analysis*. Amer. J. Enol. Viticult., **30**, 98-102.
- NAGAYAMA K., KUMAR A., WUTHRICH K., ERNST R.R. 1980 - *Experimental techniques of two-dimensional correlated spectroscopy*. J. Magn. Reson., **40**, 321-334.
- NAGEL C.W.; BARANOWSKI J.D.; WULF L.W. 1979 - *The hydroxycinnamic acid tartaric acid ester content of musts and grape varieties grown in the Pacific Northwest*. Am. J. Enol. Vitic., **30** (3), 198-201.
- NAGEL C.W.; GLORIES Y. 1991 - *Use of a modified dimethylaminocinnamaldehyde reagent for analysis of flavanols*. Amer. J. Enol. Vitic., **42** (4), 364-366.
- NEWMAN R.M.; PORTER L. 1992 - *Solid state 13C NMR studies on condensed tannins*. in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Lacks P.E. - Plenum Press: New York, London. 339-347.
- NICOLAS J.; CHEYNIER V.; FLEURIET A.; ROUET-MAYER M.A. 1993 - *Polyphenols and enzymatic browning*. in: « Polyphenolic phenomena ». Edited by Scalbert A. - INRA Editions: Paris. 164-175.
- NIEMANN G.J. 1973 - *Phenolic glucosides from needles of *LARIX leptolepis**. Phytochemistry, **12** (3), 723-724.
- O.I.V. 1990 - *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*. - Edition officielle: Paris.
- OH H.I.; HOFF J.E. 1979 - *Fractionation of grape tannins by affinity chromatography and partial characterization of the fractions*. J. Food Sci., **44**, 87-96.
- OKAMURA S.; WATANABE M. 1981 - *Determination of phenolic cinnamates in white wine and their effect on wine quality*. Agric. Biol. Chem., **45** (9), 2063-2070.
- OKUDA T.; YOSHIDA T.; HATANO T. 1992a - *Molecular structures and pharmacological activities of polyphenols - oligomeric hydrolyzable tannins*. in: 16e Conférence internationale du Groupe Polyphénols. - Lisbonne. 229-236.
- OKUDA T.; YOSHIDA T.; HATANO T. 1992b - *Pharmacologically active tannins isolated from medicinal plants*. in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Lacks P.E. - Plenum Press: New York, London. 539-569.
- OKUDA T. 1993 - *Natural polyphenols as antioxidants and their potential use in cancer*. in: « Polyphenolic phenomena ». Edited by Scalbert A. - INRA Editions: Paris. 221-235.
- OSZMIANSKI J.; SAPIS J.C. 1989 - *Fractionation and identification of some low molecular weight grape seed phenolics*. J. Agric. Food Chem., **37**, 1293-1297.
- OURTOULE J.C. 1995 - *Contribution à l'étude des composés phénoliques des rafles de Vitis vinifera*. DEA (Enologie-Ampéologie. Université de Bordeaux II.
- PAIRAUD C. 1989 - *L'électrophorèse capillaire*. Le Technoscope de Biofutur, 7-11.
- PATTICHIS K.; LOUCA L.L.; JARMAN J.; SANDLER M.; GLOVER V. 1993 - *Phenolic substances in red wine and release of platelet 5-hydroxytryptamine*. Lancet, **341**, 1104.

- PERCHELLET J.P.; GALI H.U.; PERCHELLET E.M.; KLISH D.S. 1992 - *Antitumor-promoting activities of tannic acid, ellagic acid, and several gallic acid derivatives in mouse skin*; in: « *Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance* ». Edited by Hemingway R.W., Lacks P.E. - Plenum Press: New York, London. 783-801.
- PEREZ-ILZARBE F.J.; MARTINEZ V.; HERNANDEZ T.; ESTRELLA L. 1992 - *Liquid chromatographic determination of apple pulp procyanidins*. J. Liq. Chromatogr., **15**, 637-646.
- PERROMAT G. 1991 - *Etude des composés phénoliques des feuilles du noisetier Corylus avellana L.* Thèse pharmacie, n°69. Université de Bordeaux II.
- PERROMAT G. 1992 - *Méthode de séparation et analyse structurale de composés phénoliques*. DEA Biologie Santé. Université de Bordeaux II.
- PIETTA P.G.; MAURI P.L.; RAVA A.; SABBATINI G. 1991 - *Application of micellar electrokinetic capillary chromatography to the determination of flavonoid drugs*. J. Chromatogr. **549**, 367-373.
- PIRACCI A. 1994 - *Evaluation instrumentale de la couleur*. Journal International des Sc. Vigne Vin, **28** (3), 247-265.
- PIRETTI M.V.; GHEDINI M.; SERRAZANETTI G. 1976 - *Isolation and identification of the polyphenolic and terpenoid constituents of Vitis vinifera*. Ann. Chim., **66**, 429-437.
- POUCHERT C.J. 1983 - *The Aldrich library of NMR spectra. Volume II*. - Ilème édition. Aldrich chemical company. Milwaukee.
- PRIEUR C.; RIGAUD J.; CHEYNIER V.; MOUTOUNET M. 1994 - *Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds*. Phytochemistry, **36**, 781-784.
- PRYCE R.J.; LANGCAKE P. 1977 - *a-viniferin: an antifungal resveratrol trimer from grapevines*. Phytochemistry, **16**, 1452-1454.
- REMINIAC C.; GOIFFON J.P. 1982 - *Etude des composés phénoliques du vin par chromatographie liquide haute performance*; in: Bull. de Liaison n° 11 du groupe Polyphénols. - Groupe Polyphénols. - Narbonne. 426-431.
- RIBEREAU-GAYON P. 1963 - *Les acides-phénols de Vitis vinifera*. C. R. Acad. Sci., **256**, 4108-4111.
- RIBEREAU-GAYON P. 1964a - *Les composés phénoliques du raisin et du vin. II. Les flavonoides et les anthocyanosides*. Ann. Physiol. vég., **6** (3), 211-242.
- RIBEREAU-GAYON P. 1964b - *Les composés phénoliques du raisin et du vin. III. Les tanins*. Ann. Physiol. vég., **6** (4), 259-282.
- RIBEREAU-GAYON P. 1964c - *Les flavonoides de la baie dans le genre Vitis*. C. R. Acad. Sci., **258**, 1335-1337.
- RIBEREAU-GAYON P.; STONESTREET E. 1964 - *La constitution des tanins du raisin et du vin*. CR Acad. Agric. Fr., 662-671.
- RIBEREAU-GAYON P. 1965 - *Identification d'esters des acides cinnamiques et de l'acide tartrique dans les limbes et les baies de Vitis vinifera*. C. R. Acad. Sci., **260**, 341-343.
- RIBEREAU-GAYON P.; SAPIS J.C. 1966 - *Presence in wine of tyrosol, tryptophol, phenetyl alcohol, and g-butyrolactone, secondary products of alcoholic fermentation*. C. R. Acad. Sci., **261**, 1915-1916.
- RIBEREAU-GAYON P. 1968 - *Les composés phénoliques des végétaux*. - Editions DUNOD: Paris.
- RIBEREAU-GAYON P. 1970 - *Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges*. Chimie anal. **52** (6), 627-631.
- RIBEREAU-GAYON P. 1971a - *Les acides phénols et les catéchines du raisin et du vin*. Conn. Vigne et Vin, **5** (1), 115-117.
- RIBEREAU-GAYON P. 1971b - *Evolution des composés phénoliques au cours de la maturation du raisin. I. Expérimentation 1969*. Connaiss. Vigne Vin, **5** (2), 247-261.
- RIBEREAU-GAYON J.; PEYNAUD E.; RIBEREAU-GAYON P.; SUDRAUD P. 1976 - *Traité d'oenologie. Sciences et techniques du vin. Tome I*. - Editions DUNOD: Paris.
- RIBEREAU-GAYON P.; DOVAZ M. 1994 - *Guide pratique du vin*. - Hachette: Paris.
- RICARDO DA SILVA J.M.; ROSE J.P.; BOURZEIX M.; HEREDIA N. 1990 - *Separation and quantitative determination of grape and wine procyanidins by high performance reversed phase liquid chromatography*. J. Sci. Food Agric., **53** (1), 85-93.
- RICARDO DA SILVA J.M.; RIGAUD J.; CHEYNIER V.; CHEMINAT A.; MOUTOUNET M. 1991 - *Procyanidin dimers and trimers from grape seeds*. Phytochemistry, **30**, 1259-1264.
- RICHARD-FORGET F.C.; GOUPY P.M.; NICOLAS J.J. 1992 - *Cysteine as an inhibitor of enzymatic browning. 2. Kinetic studies*. J. Agric. Food Chem., **40**, 2108-2113.
- RICKARD E.C.; STROHL M.M.; NIELSEN R.G. 1991 - *Correlation of electrophoretic mobilities from capillary electrophoresis with physico-chemical properties of proteins and peptides*. Anal. Biochem., **197**, 197-207.
- RIGAUD J.; CHEYNIER V.; SOUQUET J.M.; MOUTOUNET M. 1990 - *Mécanismes d'oxydation des polyphénols dans les moûts blancs*. Rev. Fr. (Enol., **124**, 27-38.
- RIGAUD J.; ESCRIBANO-BAILON M.T.; PRIEUR C.; SOUQUET J.M.; CHEYNIER V. 1993 - *Normal-phase high-performance liquid chromatographic separation of proanthocyanidins from cacao beans and grape seeds*. J. Chromatogr. A, **654**, 255-260.
- RIVAS-GONZALO J.C.; BRAVO-HARO S.; SANTOS-BUELGA C. 1995 - *Detection of compounds formed through the reaction of malvidin 3-monoglucoside and catechin in the presence of acetaldehyde*. J. Agric. Food Chem., **43**, 1444-1449.
- ROLET M.C.; THIEBAUT D.; RASSETY R. 1992 - *La chromatographie de partage centrifuge (CPC)*. Analisis, **20**, 1-11.
- ROUESAC F.; ROUESAC A. 1994 - *Analyse chimique - Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. 2ème édition*. - Masson: Paris.
- SAITOH T.; HOSHINO H.; YOTSUYANAGI T. 1989 - *Separation of 4-(2-pyridylazo) resorcinolato metal chelates by micellar electrokinetic capillary chromatography*. J. Chromatogr., **469**, 175-181.
- SAKAGAMI H.; SAKAGAMI T.; TAKEDA M. 1995 - *Antiviral properties of polyphenols*. Polyphénols actualités, **12**, 30-32.
- SALAGOITY-AUGUSTE M.-H.; BERTRAND A. 1984 - *Wine phenolics - Analysis of low molecular weight components by high performance liquid chromatography*. J. Sci. Food Agric., **34**, 1241-1247.
- SANDRA P. 1994 - *Electrodriven separations: possibilities for analysing phenols and polyphenols*; in: « Polyphenols 94. 17th International Conference on Polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions: Paris. 143-151.
- SAPIS J.-C. 1967 - *Contribution à l'étude dans les vins du tyrosol, du tryptophol, de l'alcool phényléthylque et de la g-butyrolactone, produits secondaires de la fermentation alcoolique*. Thèse de docteur en oenologie. Université de Bordeaux.
- SAPIS J.C.; RIBEREAU-GAYON P. 1969a - *Etude du brunissement des vins blancs. I. Transformation des composés phénoliques au cours du brunissement*. Connaiss. Vigne Vin, **2**, 323-348.
- SAPIS J.C.; RIBEREAU-GAYON P. 1969b - *Etude du brunissement des vins blancs. II. Influence de certains traitements sur la teneur en composés phénoliques et sur le brunissement*. Connaiss. Vigne Vin, **3**, 215-225.
- SAPIS J.C.; ROMEYER F.; MACHEIX J.J.; CORDONNIER R. 1982 - *Etude des activités polyphénoloxydasiques et de quelques dérivés hydroxycinnamiques du raisin en relation avec le brunissement du fruit*; in: Compte-rendu des XIème Journées Internationales. - Groupe polyphénols. - Toulouse. 146-151.
- SASHIDA Y.; ORI K.; MIMAKI Y. 1991 - *Studies on the chemical constituents of the bulb of Lilium mackliniae*. Chem. Pharm. Bull., **39** (9), 2362-2368.
- SCALBERT A. 1992 - *Quantitative methods for the estimation of tannins in plant tissues*; in: « Plant Polyphénols ». Edited by Hemingway R.W., Laks P.E. - Plenum Press: New York. 259-280.
- SCARPATI M.L.; D'AMICO A. 1960 - *Isolation of monocateoyltartaric acid from chicory (Chicorium intybus)*. Ricerca Scient., **30**, 1746-1748.
- SCHAUFELBERGER D.; HAMBURGER M.; HOSTETT-MANN K. 1982 - *Isolément de flavonoides à l'échelle préparative*; in: Bull. de Liaison n°11 du Groupe Polyphénols. - Groupe Polyphénols. - Narbonne. 347-352.
- SCHUSTER B.; HERRMANN K. 1985 - *Hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acid derivatives in soft fruits*. Phytochemistry, **24** (11), 2761-2764.
- SEIGNEUR M.; BONNET J.; DORIAN B.; BENCHIMOL D.; DROUILLET F.; GOVERNOUR G.; LARRUE J.; CROCKETT R.; BOISSEAU M.-R.; RIBEREAU-GAYON P.; BRICAUD H. 1990 - *Effect of the consumption of alcohol, white wine, and red wine on platelet function and serum lipids*. J. Appl. Cardiol., **5**, 215-222.
- SERKEDIJEVA J.; MANOLOVA N. 1992 - *Plant polyphenolic complex inhibits the reproduction of Influenza and Herpes Simplex Viruses*; in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Lacks P.E. - Plenum Press: New York, London. 705-715.
- SHAHIDI F.; AMAROWICZ R. 1994 - *Chromatographic separation of individual tea catechins and evaluation of their antioxidant activity*; in: « Polyphenols 94. 17th International Conference on Polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions: Paris. 185-186.
- SIMPSON R.F. 1982 - *Factors affecting oxidative browning of white wine*. - Vitis, **21**, 233-239.
- SINGLETON V.L. 1966 - *The total phenolic content of grape berries during the maturation of several varieties*. Amer. J. Enol. Vitic., **17**, 126-134.
- SINGLETON V.L.; ESAU P. 1969 - *Phenolic substances in grapes and wine, and their significance*. - Academic Press: New York, Londres.
- SINGLETON V.L.; TIMBERLAKE C.F.; LEA A.G.H. 1978 - *The phenolic cinnamates of white grapes and wine*. J. Sci. Food Agric., **29**, 403-410.
- SINGLETON V.L.; TROUSDALE E.; ZAYA J. 1979 - *Oxidation of wines. I. Young white wines periodically exposed to air*. Amer. J. Enol. Viticult., **30** (1), 49-54.

- SINGLETON V.L. 1982 - *Grape and wine phenolics: background and prospects*: in: Proceedings of the University of California. Grape and wine Centennial Symposium. - Webb A.D. - Davis. 215-227.
- SINGLETON V.L.; TROUSDALE E. 1983 - *White wine phenolics: varietal and processing differences as shown by HPLC*. Amer. J. Enol. Vitic., **34** (1), 27-34.
- SINGLETON V.L.; ZAYA J.; TROUSDALE E.; SALGUES M. 1984 - *Caffaric acid in grapes and conversion to a reaction product during processing*. Vitis, **23** (2), 113-120.
- SINGLETON V.L.; SALGUES M.; ZAYA J.; TROUSDALE E. 1985 - *Caffaric acid disappearance and conversion to products of enzymic oxydation in grape must and wine*. Amer. J. Enol. Vitic., **36** (1), 50-56.
- SINGLETON V.L. 1987 - *Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observations and practical implications*. Amer. J. Enol. Viticult., **38**, 69-77.
- SMITH R.D.; OLIVARES J.A.; NGUYEN N.T.; UDSETH H.R. 1988 - *Capillary zone electrophoresis-mass spectro-metry using an electrospray ionization interface*. Anal. Chem., **60**, 436-441.
- SOMERS T.C.; ZIEMELIS G. 1972 - *Interpretations of ultraviolet absorption in white wines*. J. Sci. Food Agric., **23**, 441-453.
- STAFFORD H.A. 1989 - *The enzymology of proanthocyanidin biosynthesis*: in: « Chemistry and significance of condensed tannins ». Edited by Hemingway R.W., Karchesy J.J., Branham S.J. - Plenum Press: New York, London. 47-70.
- STEVENSON R.L. 1995 - *A critical review of the development of HPCE instrumentation*. Technology Review, 32-33.
- STEYNBERG J.P.; BRANDT E.V.; HOFFMAN M.J.H. 1992 - *Conformations of proanthocyanidins*: in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Lacks P.E. - Plenum Press: New York, London. 501-520.
- TANAKA K. 1993 - *Treatment of meat flavonoid glycosides to retain color and freshness*. Appl., **91/64**, 060, 3pp.
- TANG H.R.; HANCOCK R.A.; COVINGTON A.D. 1992a - *Complexation between polyphenols and aluminium salts*: in: « Plant polyphenols. Synthesis, properties, significance ». Edited by Hemingway R.W., Karchesy J., Branham S.J. - Plenum Press: New York, London. 437-445.
- TANG H.R.; HANCOCK R.A.; COVINGTON A.D. 1992b - *Study on the composition and structure of commercial chestnut tanning agent*: in: « Plant polyphenols. Synthesis, Properties, Significance ». Edited by Hemingway R.W., Karchesy J., Branham S.J. - Plenum Press: New York, London. 221-243.
- TERABE S.; OTSUKA K.; ICHIKAWA K.; TSUCHIYA A.; ANDO T. 1984 - *Electrokinetic separations with micellar solutions and open-tubular capillaries*. Anal. Chem., 111-113.
- TERAHARA N., SAITO N., HONDA T., TOKI K., OSAJIMA Y. 1990 - *Acyliated anthocyanins of Clitoria ternatea flowers and their acyl moieties*. Phytochemistry, **29** (3), 949-953.
- TOMAS C.; CELESTE M.; CLADERA A.; GOMEZ E.; ESTELA J.M.; CERDA V. 1994 - *A new flow injection spectrophotometric method for the determination of tannins in tea and beer by use of iron (III) and 1,10-phenantroline*: in: « Polyphenols 94. 17th International Conference on polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions: Paris. 457-458.
- TOMAS-BARBERAN F.A.; FERRERES F.; GIL M.I.; GARCIA-VIGUERA C.; TOMAS-LORENTE F. 1994 - *Analysis of honey phenolic compounds by CE and HPLC. Its application to honey characterization*: in: « Polyphenols 94. 17th International Conference on Polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions: Paris. 273-274.
- TOMAS-LORENTE F.; GARCIA-VIGUERA C.; FERRERES F.; TOMAS-BARBERAN F.A. 1992 - *Phenolic compounds analysis in the determination of fruit jam genuineness*. J. Agric. Food Chem., **40**, 1800-1804.
- TUDORACHE A.; POPESCU I.V.; VARGA M.; BADEA P. 1994 - *L'estimation de la couleur des vins de qualité du centre viticole Valea Calugareasca et leur corrélation avec la composition phénolique*: in: « Polyphenols 94. 17th International Conference on Polyphenols ». Edited by Brouillard R., Jay M., Scalbert A. - INRA Editions: Paris. 251-252.
- VAN BUREN J.P.; SEEN G.; NEUKOM H. 1966 - *Proanthocyanidins in the apple*. J. Food Sci., **31**, 964-970.
- VAN DAM T.G.J.; DANIEL R.M. 1980 - *A method for the separation of the coloured components of red wines*. J. Sci. Food Agric., **31**, 267-272.
- VERETTE E. 1984 - *Fractionnement des composés polyphénoliques de la Myrtille, Vaccinium myrtillus. Etude de leur activité antiradicalaire. Détermination des anthocyanes monomères*. Thèse de doctorat. Université de Montpellier.
- VOYATZIS I. 1984 - *Recherches sur les composés phénoliques des vins blancs. Interprétation de la couleur*. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux II.
- VUATAZ L.; VANDENBERGER M.; EGLI R.M. 1959 - *Plant phenols. I. Separation of the tea leaf polyphenols by cellulose column chromatography*. J. Chromatogr., **2**, 173-187.
- WEINGES K.; PIRETTI M.V. 1972a - *Sull'imbrunimento dei vini bianchi. Nota I. Isolamento e identificazione dei polifenoli presenti nelle vinacce, nel mosto e nel vino « Albana di Romagna »*. Ann. Chim., **62**, 29-45.
- WEINGES K.; PIRETTI M.V. 1972b - *Sull'imbrunimento dei vini bianchi. Nota II. Influenza dei polifenoli*. Annali Chimica, **62**, 46-53.
- WIGAND M.C.; DANGLES O.; BROUILLARD R. 1992 - *UV-visible, fluorescence and NMR investigation of the copigmentation interaction*: in: Compte-rendu des XVIème Journées Internationales. - Lisbonne. 198-200.
- WILSON E.L. 1981 - *High pressure liquid chromatography of apple juice phenolic compounds*. J. Sci. Food Agric., **32**, 257-264.
- WINTER M.; HERMANN K. 1986 - *Esters and glucosides of hydroxycinnamic acids in vegetables*. J. Agric. Food Chem., **34** (4), 616-620.
- WULF L.W.; NAGEL C.W. 1976 - *Analysis of phenolic acid and flavonoids by high-pressure liquid chromatography*. J. Chromatogr., **116**, 271-279.
- YOKOTSUKA K.; TAKAHASHI Y.; YOSHII M. 1978 - *Successive extraction of koshu white wine for fractionation of flavonoid polymers*. J. Ferment. Technol., **56** (2), 121-127.
- YOKOTSUKA K.; SHINKAI S.; KUSHIDA T. 1980 - *Fractionation of wine tannin and non-tannin phenolics by bio-gel P-2 chromatography and characterization of the fractions*. J. Ferment. Technol., **58**, 107-113.
- YOKOTSUKA K.; AJIMURA K. 1986 - *Separation of polymeric tannins from white wine by a combination of 2-butanol extraction and column chromatography*. J. Ferment. Technol., **64**, 487-492.



20 ter, Bd du Général Leclerc - BP 70
92543 Neuilly sur Seine - France
Tel: 01 46 37 20 78 - Fax: 01 46 37 29 03
Email : amorim@club-internet.fr

L'Académie AMORIM est sur INTERNET
sur le site «Place du Vin» <http://www.placedevin.com> *(en version française)*
et sur «All About Wine» <http://www.aawine.com> *(en version anglaise)*