Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1990, **24,** N° 3, 133-144.
Connaissance de la Vigne et du Vin.

ACTION DES GLYCOSIDASES EXOGÈNES AU COURS DE LA VINIFICATION : LIBÉRATION DE L'ARÔME A PARTIR DE PRÉCURSEURS GLYCOSIDIQUES.

Z. GUNATA*, I. DUGELAY**, J.C. SAPIS*, R. BAUMES* et C. BAYONOVE*

* INRA, Institut des Produits de la Vigne, Laboratoire des Arômes et des Substances Naturelles, 2, place Viala, 34060 Montpellier Cedex 1, France.
**GIST-BROCADES, Département Boissons, 15, rue des Comtesses, 59472 Seclin Cedex, France.

Résumé : *L'action des glycosidases exogènes d'origine fongique (α-arabinosidase, α-rhamnosidase, β-apiosidase, β-glucosidase) a été étudiée en vinification en vin doux naturel (VDN) et en vin sec du moût de Muscat de Frontignan. La teneur en fraction libre de l'arôme a montré une forte augmentation dans le cas du vin sec issu du moût enzymé : d'une part la concentration en certains terpénols (nérol, géraniol, citronellol, α-terpinéol, hydroxylinalols) a sensiblement augmenté, d'autre part des composés nor-isoprénoïdiques (β-damascénone, 3-hydroxy-β-damascone), intéressants sur le plan olfactif, ont apparu. On a démontré que l'augmentation de la concentration de la plupart des composés aromatiques était le résultat de l'action hydrolytique des glycosidases exogènes sur les précurseurs glycosidiques. Le vin sec issu du moût enzymé a été jugé plus aromatique (floral) et plus typé. Dans le cas du VDN issu du moût enzymé, l'hydrolyse des précurseurs glycosidiques d'arôme a été interrompue au stade de monoglucosides, dû à l'inhibition de l'activité β-glucosidase par la présence du glucose. Ainsi la fraction libre de l'arôme n'a pu augmenter comme dans le cas du vin sec enzymé.*

INTRODUCTION

Dans le raisin une part de l'arôme se trouve sous forme de composés volatils odorants constitués pour l'essentiel de terpénols tels que le géraniol, nérol, linalol, oxydes de linalol et polyols terpéniques (BAYONOVE et CORDONNIER, 1971 ; RIBÉREAU-GAYON et *al.,* 1975 ; WILLIAMS et *al.,* 1980). A côté de cette fraction libre, une part est présente sous forme de glycosides terpéniques, principalement des diglycosides des composés terpéniques précédents : α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranosides, α-L-arabinofuranosyl-β-D-glucopyranosides, (WILLIAMS et *al.,* 1982) et β-D-apiofuranosyl-β-D-glucopyranosides, récemment identifiés dans notre laboratoire (VOIRIN et *al.,* 1990). Ces deux derniers représentent la fraction majeure des glycosides terpéniques du raisin (VOIRIN, 1990). La teneur des terpénols sous forme de précurseurs glycosidiques est généralement très supérieure à celle des terpénols libres (GUNATA et *al.,* 1985a et 1985b). Ces précurseurs d'arôme sont présents dans tous les cépages étudiés, mais toutefois beaucoup plus abondants dans les cépages

aromatiques, comme les Muscats, Gewurztraminer, Riesling que dans les cépages peu aromatiques (GUNATA et *al.,* 1985a). Ni volatils, ni odorants, ils peuvent libérer leur partie aromatique par hydrolyse acide ou enzymatique. L'hydrolyse enzymatique libère cependant les arômes sans modification importante (DI STEFANO, 1982; GUNATA et *al.,* 1985a).

Des travaux récents ont mis en évidence le mécanisme séquentiel d'hydrolyse enzymatique des diglycosides terpéniques du raisin (GUNATA et *al.,* 1988 et 1989a) : dans la première étape intervient une α-L-arabinofuranosidase, une α-L-rhamnopyranosidase ou une β-D-apiofuranosidase pour libérer des monoglucosides terpéniques. Une β-D-glucopyranosidase intervient dans la deuxième étape pour libérer les terpénols par coupure de la liaison glucose-aglycone terpénique.

Nos premiers travaux ont démontré que les glycosides terpéniques étaient assez stables au cours de l'élaboration du vin (GUNATA et *al.,* 1986). Le but de ce travail est d'étudier l'incidence de l'utilisation des glycosidases exogènes au cours de la vinification sur l'hydrolyse des précurseurs d'arôme du raisin, de nature glycosidique.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I — OBTENTION DES MOÛTS ET DES VINS

Deux lots de moûts issus de Muscat de Frontignan sont préparés. L'un provient de raisin mûr sain fraîchement récolté. L'autre est obtenu à partir de raisin mûr sain, mais congelé après récolte. La décongélation a lieu à basse température (4° C). Le premier lot de moût est vinifié en vin doux naturel (VDN) et en vin sec après addition ou non d'une préparation enzymatique (Hemicellulase, Gist Brocades) à activités α-L-arabinosidase, α-L-rhamnosidase et β-D-glucosidase aux doses respectives de 467, 31, 296 nkat par litre de moût.

Le deuxième lot est vinifié en vin sec après addition ou non d'une préparation enzymatique (Klerzyme 200, Gist Brocades) contenant les activités α-L-arabinosidase, α-L-rhamnosidase, β-D-glucosidase et β-D-apiosidase, aux doses respectives de 276, 35, 2770, 764 nkat par litre de moût.

Les enzymes sont dans tous les cas ajoutées dans le moût avant fermentation. Les moûts sulfités (5 g/hl) sont additionnés de levures sèches actives *(S. cerevisiae,* souche K1, ICV) à raison de 10 g/hl.

II — MESURE DES ACTIVITÉS GLYCOSIDASES

Les activités glycosidases sont suivies au cours de la fermentation. Les enzymes sont d'abord isolées par précipitation au $(NH_4)_2SO_4$ (90 % de saturation) puis extraites par un tampon acétate (pH 5,0; 100 mM). Les activités glycosidases (α-arabinosidase, α-rhamnosidase, β-glucosidase, β-apiosidase) sont mesurées en dosant le p-nitrophénol (pNP) libéré à partir de substrats glycosidiques correspondants (GUNATA et *al.,* 1988). Pour cela, le pNP-β-D-apiofuranoside a été synthétisé.

Les autres substrats sont fournis par SIGMA. Les activités sont exprimées en nanokatals (nkat), qui correspond à 1 nanomole de p-nitrophénol libéré par seconde par ml de solution enzymatique, dans les conditions précédemment décrites (GUNATA et *al.*, 1988).

III — DOSAGE DES FRACTIONS LIBRE ET LIÉE DE L'ARÔME

Après 1 mois de conservation (20° C) des vins et des VDN, les fractions libre et liée de chaque échantillon sont extraites sur une colonne d'Amberlite XAD-2 (GUNATA et *al.*, 1985a).

La fraction libre est analysée, après concentration de l'éluat de mélange azéotrope (pentane/dichlorométhane : 2/1 ; V/V), par chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur une colonne capillaire en silice fondue greffée CPWAX 52 CB (25 m × 0,32 mm d.i. ; 1,2 μm épaisseur du film). Le débit de gaz vecteur (hydrogène) est de 2,5 ml.min^{-1}.La température de l'injecteur et celle du détecteur sont réglées à 250° C. La température du four reste à 60° C pendant 3 minutes, puis est programmée de 60° C à 220° C à raison de 2° C. min^{-1}.

La fraction liée, éluée par l'acétate d'éthyle, est analysée après trifluoroacétylation : 15 ml de l'éluat dans l'acétate d'éthyle sont amenés à 0,5 ml environ par concentration sous vide à 40° C. Cet extrait est additionné d'1 ml de phényl-β-D-glucoside à 1 mg.ml^{-1} dans l'acétate d'éthyle comme étalon. L'ensemble est amené à sec sous flux d'azote à 60° C dans un flacon de 2 ml. Le résidu est repris par 20 μl de pyridine anhydre et par 20 μl de MBTFA (Pierce, USA). Le flacon est fermé, le contenu est homogénéisé et laissé 20 minutes à 60° C. L'analyse est effectuée par CPG sur une colonne capillaire en silice fondue greffée CPSIL8 CB (25 m × 0,3 mm d.i. ; 1,25 μm épaisseur du film). Les conditions chromatographiques sont les suivantes : débit du gaz vecteur (hydrogène) 1,3 ml.min^{-1} ; température de l'injecteur (injection on-column) programmée de 90° C à 150° C à raison de 60° C. min^{-1}, puis de 150° C à 280° C à raison de 10° C.min^{-1} ; température du four programmée de 125° C à 280° C à raison de 4° C.min^{-1}, puis 15 min. à 280° C ; température du détecteur réglée à 300° C.

Les pics sont identifiés par couplage CPG-SM (Ion Trap Détector, FINNIGAN) et dosés en utilisant des composés de référence (terpénols et glycosides terpéniques) (VOIRIN et *al.*, 1990).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I — INCIDENCE, AU COURS DE LA VINIFICATION, DE L'ADDITION AU MOÛT (1er LOT) DE GLYCOSIDASES SUR L'HYDROLYSE DES PRÉCURSEURS GLYCOSIDIQUES

Dans le vin sec et le VDN témoins la concentration en glycosides terpéniques est sensiblement la même (Tableau I). Cela signifie que les systèmes enzymatiques naturels du raisin et de la levure n'ont pas eu d'activités hydrolytiques significatives vis-à-vis des précurseurs glycosylés.

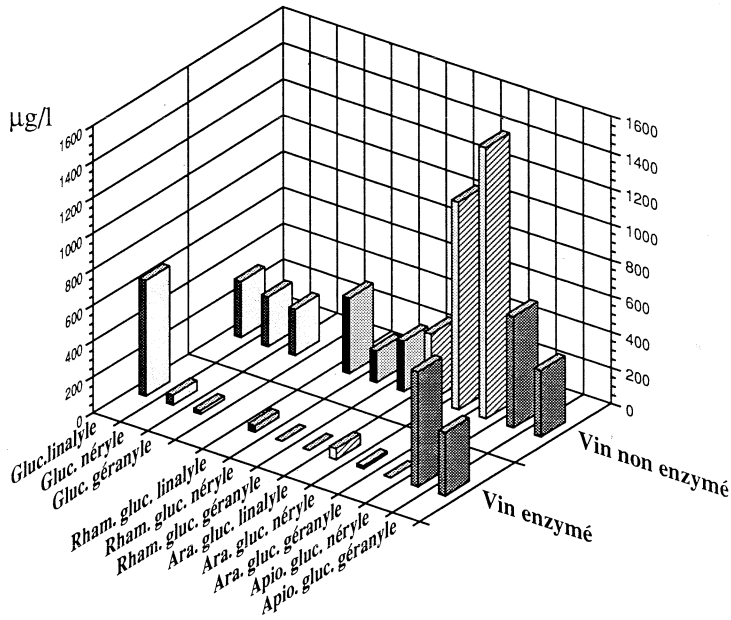


Fig. 1. — Fraction liée (glycosylée) de l'arôme du vin blanc sec obtenu après addition ou non au moût d'une préparation enzymatique (Hemicellulase) à activités glycosidasiques.

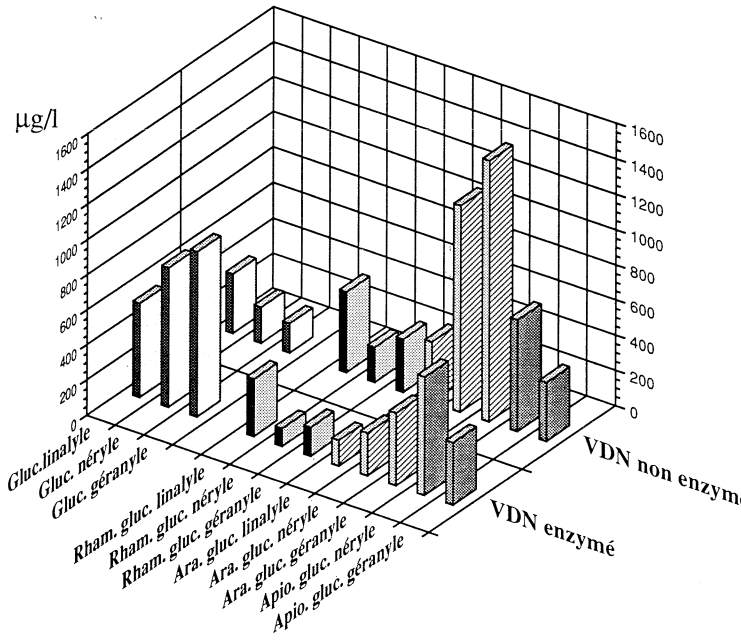


Fig. 2. — Fraction liée (glycosylée) de l'arôme du vin doux naturel (VDN) obtenu après addition ou non au moût d'une préparation enzymatique (Hemicellulase) à activités glycosidasiques.

Par contre, dans les vins (vin sec et VDN) issus du moût enzymé, l'hydrolyse enzymatique a bien eu lieu, mais essentiellement sur les arabinosyl et rhamnosyl glucosides (Figures 1 et 2). Leur teneur a diminué. Les apiosylglucosides n'ont pas été touchés, ce qui est normal étant donné l'absence de la β-apiosidase dans la préparation enzymatique ajoutée.

TABLEAU I

Incidence de l'addition au moût d'une préparation enzymatique (Hémicellulase) à activités glycosidasiques sur la fraction liée (glycosylée) de l'arôme des vins élaborés (vin doux naturel et vin blanc sec).

COMPOSÉS μg/l	MOÛT INITIAL	VDN NON ENZYMÉ	VDN ENZYMÉ	VIN SEC NON ENZYMÉ	VIN SEC ENZYMÉ
Glucosides de linalyle-(S) et d'oxyde furannique de linalyle	355	340	534	310	645
Glucoside d'oxyde pyrannique de linalyle	135	150	138	143	131
Glucoside de 2-phényl éthyle	173	159	189	169	48
Glucoside de diol 3,6 (1)	170	155	163	147	160
Glucoside de néryle	277	205	792	275	57
Glucoside de géranyle	208	168	939	256	20
Rhamnosylglucoside de linalyle-(S)	475	460	325	420	37
Rhamnosylglucoside de géranyle	295	301	163	281	Absent
Rhamnosylglucoside de néryle	185	199	101	176	Absent
Arabinosylglucoside de linalyle-(S)	362	341	145	372	60
Arabinosylglucoside de géranyle	1584	1481	410	1510	Absent
Arabinosylglucoside de néryle	1120	1172	241	1158	15
Apiosylglucoside de géranyle	362	334	355	371	352
Apiosylglucoside de néryle	645	635	670	620	640

(1) Diol 3,6 = Diméthyl-3,7-octadiène-1,7-diol-3,6.

Dans le VDN enzymé les teneurs en diglycosides terpéniques diminuent d'une façon moins importante que dans le vin sec enzymé. Leur hydrolyse a été incomplète et elle s'est arrêtée au stade des monoglucosides. Les baisses de teneurs les plus importantes se remarquent sur les arabinosylglucosides et rhamnosylglucosides de géranyle et néryle et les moins importantes sur les glycosides de linalyle. Les monoglucosides augmentent, notamment ceux de néryle et géranyle. L'activité β-glucosidase a eu peu d'effet. Ceci est normal car dans le VDN la teneur en glucose reste très impor-

tante (30 g/l) et son effet inhibiteur se manifeste (CORDONNIER et *al.,* 1989). Un autre inhibiteur naturel, la gluconolactone présente dans les vendanges botrytisées, était absent (GUNATA et *al.,* 1989b).

Au contraire, dans le vin sec enzymé, après fermentation totale du glucose, l'activité β-glucosidase s'est manifestée et les teneurs en glycosides ont fortement diminué. Ceci montre que les glycosidases exogènes dont on a vérifié qu'elles sont présentes dans le vin fini, sont restées stables dans le moût tout au long de la vinification. Quinze jours après la fin de la fermentation, les activités α-arabinosidase, α-rhamnosidase, β-glucosidase sont respectivement de 75, 35, 20 % de l'activité initiale ajoutée.

Seul le monoglucoside de linalol reste à peu près constant dans les deux types de vin. Il a même tendance à augmenter du fait de l'hydrolyse partielle des diglycosides correspondants. Ceci s'explique par le fait que l'activité β-glucosidase est très spécifique de la nature de l'aglycone. La plupart des β-glucosidases ont en général peu d'activité pour le glucoside de linalol (GUNATA et *al.,* 1990a, b, c). Cependant, ce composé peut subir assez rapidement une hydrolyse dans les conditions normales de la conservation du vin. Cette hydrolyse acide est beaucoup plus lente en ce qui concerne les glucosides d'alcools primaires, comme le géraniol et le nérol (VOIRIN, 1990).

La fraction libre en terpénols augmente dans le même temps (Tableau II). Dans le vin sec issu du moût enzymé, elle augmente de 1415 μg/l par rapport au vin non enzymé. Les teneurs en citronellol, nérol, géraniol augmentent beaucoup et atteignent des concentrations très largement suffisantes pour dépasser leur seuil de perception (RIBÉREAU-GAYON et *al.,* 1975). Ces augmentations sont pour la plupart dues à l'hydrolyse par les glycosidases exogènes des diglycosides et des monoglucosides. Les (Z) et (E)-8-hydroxylinalol augmentent aussi beaucoup après hydrolyse. Ces diols sont odorants contrairement aux autres diols du milieu (BOCK et *al.,* 1986). On sait que le (E)-8-hydroxylinalol se trouve dans le raisin à l'état de glucoside et d'arabinosylglucoside (STRAUSS et *al.,* 1987). De nombreux autres diols existent probablement sous forme de glycosides, bien que leur existence n'ait pas été prouvée de façon certaine (VOIRIN, 1990). Certains diols terpéniques, bien que peu ou pas odorants comme les diméthyl-3,7-octadiène-1,7-diol-3,6 (diol 3,6) et diméthyl-3,7-octadiène-1,5-diol-3,7 (diol 3,7), peuvent au cours du temps conduire à des terpénols odorants dans le vin (STRAUSS et *al.,* 1986).

D'autres substances comme le linalol, l'α-terpinéol, l'hydroxy-7-dihydro-6,7-linalol, les oxydes de linalol et les diols terpéniques (diol 3,6 et diol 3,7) varient peu. L'hydrolyse des glycosides ou glucosides correspondants est peut-être limitée comme c'est le cas pour ceux du linalol. L'augmentation de certains terpénols, parfois importante comme dans le cas du citronellol ou de l'α-terpinéol, n'est pas forcément due à un phénomène d'hydrolyse car ces composés sont pratiquement absents du milieu à l'état de dérivés glycosylés. Le citronellol pourrait provenir de l'oxydation enzymatique de caroténoïdes (WILSON et *al.,* 1984). Ce composé a une odeur agréable de citron vert et de rose. Quant à l'α-terpinéol, il pourrait en outre venir d'un réarrangement acido catalysé de monoterpénols (STRAUSS et *al.,* 1986).

TABLEAU II

Incidence de l'addition au moût d'une préparation enzymatique (Hemicellulase) à activités glycosidasiques sur la fraction libre de l'arôme des vins élaborés (vin doux naturel et vin blanc sec).

COMPOSÉS μg/l	MOÛT INITIAL	VDN NON ENZYMÉ	VDN ENZYMÉ	VIN SEC NON ENZYMÉ	VIN SEC ENZYMÉ
Oxyde furannique de linalol, *trans*	15	31	34	37	48
Oxyde furannique de linanol, *cis*	10	54	47	17	20
Oxyde pyrannique de linalol, *trans*	347	313	326	366	382
Oxyde pyrannique de linalol, *cis*	90	79	88	100	98
Linalol	1071	1157	1244	1314	1429
Hotriénol	9	169	221	163	142
α-terpinéol	40	225	256	333	472
Citronellol	29	43	63	65	218
Nérol	40	32	61	50	321
Géraniol	108	86	92	88	316
E-8-hydroxy-linalol	44	Absent	Absent	Absent	230
Z-8-hydroxy-linalol	Absent	Absent	Absent	Absent	300
Diméthyl-3,7-octadiène-1,7-diol-3,6 (diol 3,6)	282	188	214	246	241
Diméthyl-3,7-octadiène-1,5-diol-3,7 (diol 3,7)	1003	828	829	803	784
Hydroxy-7-dihydro-6,7-linalol	17	51	54	59	55
Somme des terpénols	3105	3256	3529	3641	5056
Divers :					
β-damascénone	Absent	Absent	Absent	Absent	39
3-hydroxy-β-damascone	Absent	Absent	Absent	Absent	121
Alcool benzylique	38	118	142	73	361
2-phenyléthanol	101	69203	68405	79574	77346

Avec l'enzymage, de nombreux autres composés aromatiques apparaissent, notamment dans le vin sec, comme par exemple la β-damascénone, la 3-hydroxy-β-damascone, l'alcool benzylique pour ne retenir que les plus importants. La β-damascénone a un seuil olfactif très bas (5-50 μg/l dans le vin), inférieur à celui des terpénols avec une note agréable de fleur exotique, tout-à-fait capable d'apporter une typicité au vin. Bien que la 3-hydroxy-β-damascone ne se déshydrate pas facilement en β-damascénone par voie chimique (SEFTON et *al.*, 1989), elle pourrait jouer un rôle de précurseur de la β-damascénone par voie biochimique. Ces deux derniers compo-

sés sont des dérivés de caroténoïdes. Le premier n'existe pratiquement que sous forme de glycosides dans la baie de raisin et chez plusieurs cépages aromatiques ou non, il apparaît comme le dérivé norisoprénoïde majoritaire. Dans les chromatogrammes des dérivés trifluoroacétylés des extraits glycosidiques, nous avons décelé un pic dont le spectre de masse correspond à celui du glucoside de 3-hydroxy-β-damascone, coélué avec l'apiosylglucoside de néryle. Son identification est en cours. Le 3-oxo-α-ionol, un autre dérivé de caroténoïdes a été également détecté mais en faible concentration et seulement dans le vin sec issu de moût enzymé.

Ces résultats analytiques se trouvent confortés par la dégustation. Le vin sec enzymé a été préféré au témoin ainsi qu'au VDN pour son arôme nettement amplifié. Ce vin a été jugé plus aromatique, avec des notes florales et un caractère variétal très prononcé.

II — INCIDENCE, AU COURS DE LA VINIFICATION, DE L'ADDITION AU MOÛT (2e LOT) DE GLYCOSIDASES SUR L'HYDROLYSE DES PRÉCURSEURS GLYCOSIDIQUES

Dans le vin (Figure 3), obtenu à partir de raisin congelé et vinifié en vin sec, les activités enzymatiques ajoutées ont manifestement joué leur rôle y compris la β-apiosidase. Cette fois, les apiosylglucosides ont disparu du milieu. Il ne reste, comme dans le cas précédent et pour les mêmes raisons, que les monoglucosides de linalol et d'oxyde de linalol.

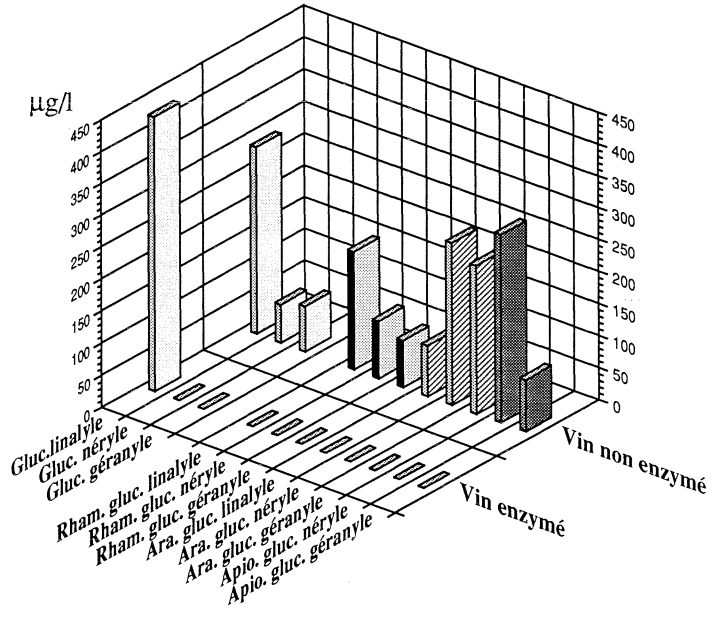


Fig. 3. — Fraction liée (glycosylée) de l'arôme du vin blanc sec obtenu après addition ou non au moût d'une préparation enzymatique (Klerzyme 200) à activités glycosidasiques.

On constate dans le vin issu du moût enzymé une augmentation importante de la plupart des composés libres (Tableau III). La teneur en terpénols libres atteint pratiquement le double de celle du vin du moût non enzymé.

TABLEAU III

Incidence de l'addition au moût d'une préparation enzymatique (Klerzyme 200) à activités glycosidasiques sur la fraction libre de l'arôme du vin blanc sec élaboré.

COMPOSÉS µg/l	MOÛT INITIAL	VIN SEC NON ENZYMÉ	VIN SEC ENZYMÉ
Oxyde furannique de linalol, *trans*	Absent	55	136
Oxyde furannique de linalol, *cis*	91	61	91
Oxyde pyrannique de linalol, *trans*	333	356	389
Oxyde pyrannique de linalol, *cis*	85	99	88
Linalol	1020	959	1089
Hotriénol	Absent	90	84
α-terpinéol	21	130	196
Citronellol	Absent	77	425
Nérol	48	53	225
Géraniol	173	61	300
E-8-hydroxy-linalol	7	18	735
Z-8-hydroxy-linalol	Absent	37	497
Diméthyl-3,7-octadiène-1,7-diol-3,6	190	237	360
Diméthyl-3,7-octadiène-1,5-diol-3,7	1014	1127	1969
Hydroxy-7-dihydro-6,7-linalol	Absent	68	104
Hydroxy-7-dihydro-6,7-citronellol	Absent	Absent	13
Somme des terpénols	2982	3428	6671
Divers :			
β-damascénone	Absent	Absent	62
3-hydroxy-β-damascone	Absent	Absent	57
Alcool benzylique	95	48	174
2-phényléthanol	112	68131	55829

CONCLUSION

L'état des connaissances sur la nature du potentiel aromatique du raisin, ainsi que des mécanismes à mettre en œuvre pour l'exploiter au maximum a permis concrètement d'obtenir des vins plus aromatiques. Cet accroissement de l'arôme a été obtenu

en puisant, grâce à des hydrolyses enzymatiques bien ciblées, dans la réserve glycosylée importante du raisin. Quelques problèmes restent à résoudre, notamment l'acquisition d'une connaissance encore plus approfondie des précurseurs aromatiques du raisin, ainsi que l'obtention et la mise en œuvre de systèmes enzymatiques associés à ces précurseurs et encore plus performants.

Ces résultats permettent toutefois d'espérer d'ores-et-déjà de pouvoir, par voie biochimique, augmenter la qualité aromatique du vin et (ou) diversifier les produits obtenus en orientant la technologie.

Remerciements

Nous remercions M. TAPIERO, Laboratoire de Chimie Bioorganique de l'U.S.T.L. de Montpellier pour la synthèse de pNP-β-apioside

Manuscrit reçu le 7 janvier 1991 ; accepté pour publication le 15 janvier 1991.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAHIQUES

BAYONOVE C. et CORDONNIER R., 1971. Recherches sur l'arôme de Muscat. III. Étude de la fraction terpénique. *Ann. Technol. Agric.,* **20,** 347-355.

BOCK G., BENDA I., SCHREIER P., 1986. Biotransformation of linalool by *Botrytis cinerea. J. Food Sci.,* **15,** 659-662.

CORDONNIER R., GUNATA Z., BAUMES R., BAYONOVE C., 1989. Recherche d'un matériel enzymatique adapté à l'hydrolyse des précurseurs d'arôme de nature glycosidique du raisin. *Connaissance Vigne Vin,* **23,** 7-23.

DI STEFANO R., 1982. Presenza di precursori del linalolo nel moscato bianco del Piemonte. *Vignevini,* **9,** 45-47.

GUNATA Z., BAYONOVE C., BAUMES R., CORDONNIER R., 1985 (a). The aroma of grapes. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some grape aroma components. *J. Chromatogr.,* **331,** 83-90.

GUNATA Z., BAYONOVE C., BAUMES R., CORDONNIER R., 1985 (b). The aroma of grapes. Localization and evolution of free and bound fractions of some grape aroma components cv Muscat during the development and the maturation of the fruit. *J. Sci. Food Agric.,* **36,** 857-862.

GUNATA Y.Z., BAYONOVE C., BAUMES R., CORDONNIER R., 1986. Stability of free and bound fractions of some aroma components of grape cv Muscat during the wine processing. *Am. J. Enol. Vitic.,* **37,** 112-114

GUNATA Z., BITTEUR S., BRILLOUET J.M., BAYONOVE C., CORDONNIER R., 1988. Sequential enzymic hydrolysis of potentially aromatic glycosides from grapes. *Carbohydr. Res.,* **184,** 139-149.

GUNATA Z., BITTEUR S., BAUMES R., BRILLOUET J.M., TAPIERO C., BAYONOVE C., CORDONNIER R., 1989 (a). Process for obtaining aroma components and aromas from their precursors of glycosidic nature and aroma components and aromas thereby obtained. *Brevet Européen n° EP 89.00250.*

GUNATA Z., BIRON C., SAPIS J.C., BAYONOVE C., 1989 (b). Glycosidase activities in sound and rotten grapes in relation to hydrolysis of grape monoterpenyl glycosides. *Vitis,* **28,** 191-197.

GUNATA Y.Z., BAYONOVE C.L., CORDONNIER R.E., ARNAUD A., GALZY P., 1990 (a). Hydrolysis of grape monoterpenyl glycosides by *Candida molischiana* and *Candida wickheramii* β-glucosidases. *J. Sci. Food Agric.,* **50,** 499-506.

GUNATA Z., BAYONOVE C., TAPIERO C., CORDONNIER R., 1990 (b). Hydrolysis of grape monoterpenyl β-D-glucosides by various β-glucosidases. J. Agric. Food Chem., **38,** 1232-1236.

GUNATA Z., BITTEUR S., BAUMES R., SAPIS J.C., BAYONOVE C., 1990 (c). Activités glycosidases en vinification. Perspective d'exploitation des précurseurs d'arôme du raisin de nature glycosidique. *Rev. Fr. Œnol.* **122,** 37-42.

RIBÉREAU-GAYON P., BOIDRON J.N., TERRIER A., 1975. Aroma of muscat grape varieties. *J. Agric. Food Chem.,* **23,** 1042-1047.

SEFTON M.A., SKOUROUMOUNIS G.K., MASSY-WESTROPP R.A., WILLIAMS P.J., 1989. Norisoprenoids in *Vitis vinifera* white wine grapes and the identification of a precursor of damascenone in these fruits. *Aust. J. Chem.,* **42,** 2071-2084.

STRAUSS C.R., WILSON B., GOOLEY P.R. WILLIAMS P.J., 1986. Role of monoterpenes in grape and wine flavor. In Biogeneration of aromas. ACS Symposium series 317. Édit. Thomas H. Parliment Rodnay Croteau. American Chemical Society.

STRAUSS C.R., GOOLEY P.R., WILSON B., WILLIAMS P.J., 1987. Application of droplet countercurrent chromatography to the analysis of conjugated forms of terpenoids, phenols and other constituents of grape juice. *J. Agric. Food Chem.,* **35,** 519-524.

VOIRIN S., 1990. Connaissance de l'arôme du raisin : analyse et synthèse de précurseurs hétérosidiques. *Thèse,* Université Montpellier II.

VOIRIN S., BAUMES R., BITTEUR S., GUNATA Z., BAYONOVE C., 1990. Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes. *J. Agric. Food Chem.,* **38,** 1373-1378.

WILSON B., STRAUSS C.R., WILLIAMS P.J., 1984. Changes in free and glycosidically bound monoterpenes in developing muscat grapes. *J. Agric. Food Chem.,* **32,** 919-924.

WILLIAMS P.J., STRAUSS C.R., WILSON B., 1980. Hydroxylated linalool derivatives as precursors of volatile monoterpenes of muscat grapes. *J. Agric. Food Chem.,* **28,** 766-771.

WILLIAMS P.J., STRAUSS C.R., WILSON B., 1982. Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes and wines. *Phytochemistry,* **21,** 2013-2020.