APPLICATIONS DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A L'ŒNOLOGIE

Pascal RIBEREAU-GAYON
Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux

Le vin est un milieu biologique d'une très grande complexité, on connaît actuellement plus de 250 substances chimiques qui entrent dans sa composition ; certaines sont présentes à très faible concentration et cependant jouent un rôle important sur les caractères du vin.

Dans l'étude des substances volatiles, la chromatographie en phase gazeuse a apporté de gros progrès au cours des dernières années, en permettant la mise en évidence et l'identification de nombreuses substances nouvelles ; cependant de nombreux travaux restent nécessaires.

Egalement cette technique d'analyse devrait permettre, dans un avenir très proche, un dosage simple et simultané de nombreux constituants du vin, en particulier de ceux présents à faible concentration et difficiles à séparer avec d'autres méthodes.

INTRODUCTION

Avant d'envisager les applications de la chromatographie en phase gazeuse à l'œnologie, il me paraît nécessaire d'exposer, dans ses grandes lignes, la composition chimique des vins, afin de faire ressortir son extraordinaire complexité. D'ailleurs cette complexité ne saurait surprendre si l'on considère que le vin est issu de cellules vivantes, celles de la baie de raisin, dont le jus d'extraction est ensuite transformé par d'autres cellules vivantes, les cellules de levures et de bactéries lactiques, souvent après intervention de champignons qui parasitent la baie ; le vin est le témoin de la complexité de la vie.

Il y a cent cinquante ans, au temps de CHAPTAL, on ne distinguait dans le vin que six constituants : l'acide, l'alcool, le tartre, l'extractif, l'arôme et un principe colorant. En 1956, JAULMES et HAMELLE (1), en faisant cette remarque, ajoutent que depuis CHAPTAL 150 constituants ont été découverts. En 1961, dans leur Traité d'Œnologie, J. RIBEREAU-GAYON et E. PEYNAUD (2) signalent 200 constituants du vin. Au cours des dernières années, la liste s'est encore allongée et certainement il n'y aurait pas de difficultés aujourd'hui pour citer 250 ou même 300 corps chimiques présents dans le vin.

On constate donc qu'un développement important a été réalisé dans le domaine de la composition chimique du vin au cours des vingt

dernières années ; on peut dire que, au cours de cette période, les chercheurs ont démontré la présence d'autant de constituants chimiques qu'on en connaissait en 1948. Les progrès importants réalisés dans ce domaine sont dus au développement de méthodes analytiques nouvelles particulièrement sensibles. On peut dire que les techniques chromatographiques ont joué un rôle considérable dans cette évolution, la chromatographie sur papier d'abord à partir de 1952, la chromatographie en phase gazeuse ensuite à partir de 1958 environ.

Du point de vue chimique, le vin est essentiellement une solution hydro-alcoolique d'acides organiques partiellement salifiés ; l'eau représente environ 75 % en poids du vin et l'alcool éthylique environ 10 % ; les autres constituants importants sont le glycérol (6 à 8 g par litre), les acides organiques fixes (acides tartrique et malique, 4 à 5 g par litre), les sels minéraux (1 à 3 g par litre), éventuellement les tanins (1 à 3 g par litre) dans le cas des vins rouges et les sucres (jusqu'à 100 g par litre) dans les vins doux. En dehors de ces constituants principaux, le vin contient de nombreuses substances dont la concentration est très inférieure à 1 g par litre (jusqu'à 1 mg et même moins) et qui cependant peuvent avoir, au point de vue organoleptique, une grande importance ; nous citerons plus particulièrement différents alcools autres que l'éthanol, des acides gras et des esters qui sont des constituants volatils odorants, responsables du bouquet des vins.

C'est dans l'étude de ces derniers constituants que la chromatographie en phase gazeuse, appliquée à l'œnologie, a trouvé l'essentiel de ses applications qui peuvent se diviser de la façon suivante :

1° Mise au point de méthodes d'analyses en vue du contrôle de la qualité au niveau de la fabrication, de la conservation et de la commercialisation.

2° Réalisation de travaux de recherches fondamentales et appliquées ayant en vue une meilleure connaissance des constituants du vin, de leur formation et de leur dégradation.

Actuellement, c'est surtout dans le domaine de la recherche que la chromatographie en phase gazeuse, appliquée à l'œnologie, a trouvé ses principales applications. Cependant, on peut envisager que, dans un avenir relativement proche, cette technique interviendra dans les méthodes courantes d'analyse des vins ; pour cette raison, il nous a paru nécessaire de traiter l'état actuel de cette question et les perspectives d'avenir.

APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE AUX ANALYSES DE CONTROLE

L'application au vin de la chromatographie en phase gazeuse est conditionnée par la nécessité de séparer des substances à l'état de traces (de l'ordre de quelques milligrammes par litre ou moins) en présence d'un très large excès d'eau et d'éthanol. Il est certain que les premiers appareils, utilisant des détecteurs à thermistances sensibles à l'eau, donnaient de mauvaises résolutions, avec un énorme pic correspondant à l'eau et masquant l'essentiel du chromatogramme. La mise au point de détecteurs à ionisation de flamme, insensibles ou tout au moins peu sensibles à l'eau, a apporté un progrès considérable.

On peut envisager deux types de mode opératoire :

1° Introduction directe de l'échantillon à analyser dans l'appareil de chromatographie.

2° Réalisation d'une concentration et d'une purification préalables à l'aide d'une méthode physique ou chimique.

L'introduction directe semblait à priori difficile à réaliser, étant donnée la grande dilution des corps à étudier. Cependant, on peut envisager un système de pré-colonne, dans laquelle une fraction aliquote du vin à analyser serait introduite ; le rôle de cette pré-colonne serait de laisser pénétrer dans le chromatographe proprement dit les substances à analyser et d'éliminer en particulier les fractions non volatiles qui restent sur les colonnes analytiques et les détériorent. Il semble que de tels systèmes aient été étudiés, il y a quelques années, en particulier pour le dosage de l'alcool dans le sang, mais ils ne se sont pas développés.

Par contre, contrairement à ce que l'on pouvait penser, l'introduction directe du vin dans le chromatographe doit être possible, dans un avenir plus ou moins proche, car les détails techniques restant à résoudre ne semblent pas insurmontables ; une telle possibilité, qui permettrait simplement et rapidement de doser un grand nombre de constituants du vin, entraînerait certainement une extension de l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse dans l'analyse des vins. D'ailleurs des premiers résultats intéressants ont été d'ores et déjà acquis. A titre d'exemple, le chromatrogramme de la figure 1 montre une telle séparation, réalisée à l'aide d'un appareil Aerograph 1200 muni d'un détecteur à ionisation de flamme ; la température est programmée de 80 à 115 °C (obtenue au bout de 45 mn), puis on travaille en isotherme à cause de l'instabilité de

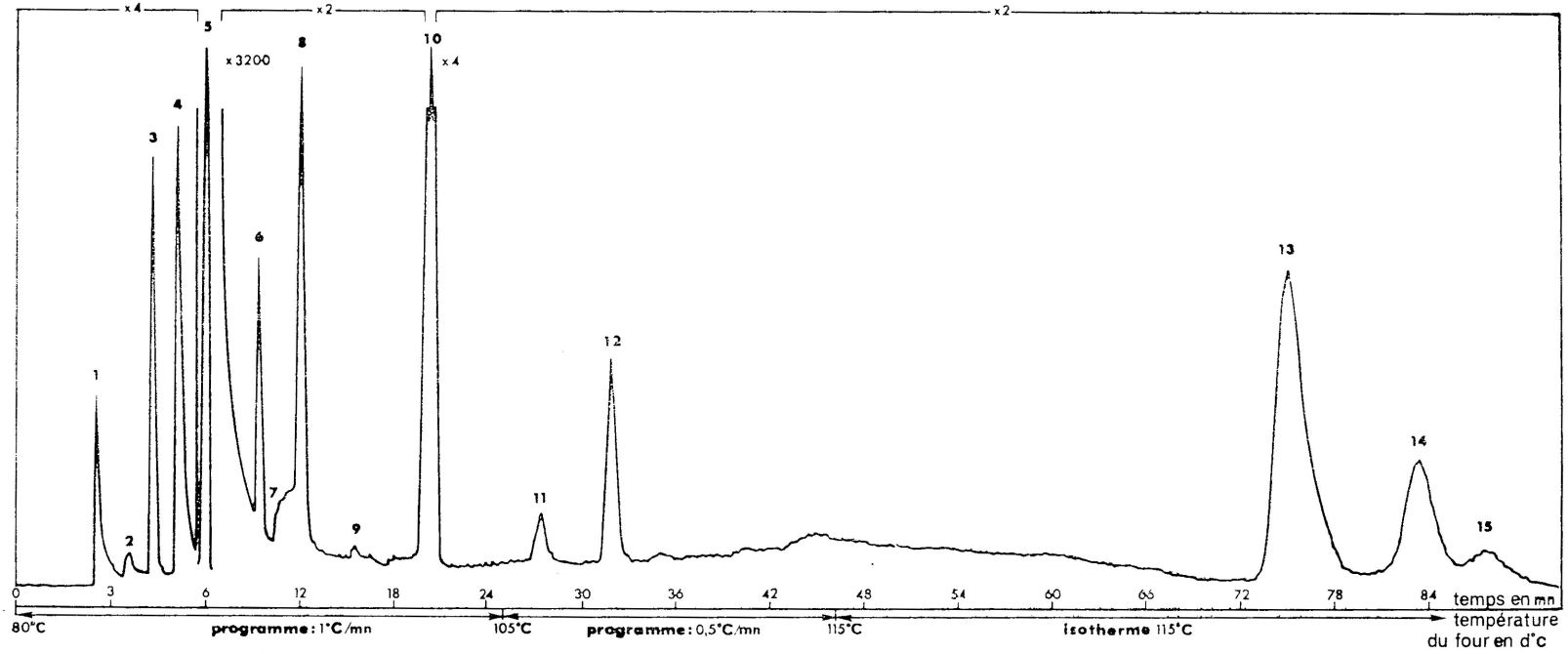


Figure 1 - Chromatogramme obtenu par introduction directe de 1 µl de vin (pour les conditions expérimentales voir texte).
Identification des pics : 1. éthanal, 2, propanal + acétone + formiate d'éthyle + acétate de méthyle, 3. acétate d'éthyle, 4. méthanol, 5. éthanol; 6. propanol-1, 7. eau, 8. méthyl-2 propanol-1, 9. butanol-1, 10 méthyl-2 butanol-1 + méthyl-3 butanol-1, 11. lactate d'éthyle, 12. hexanol-1, 13., 14. et 15. non identifiés.

la ligne de base ; pour effectuer les dosages quantitatifs, il serait préférable de travailler entièrement à température constante. Le volume injecté est de 1 µl, valeur qu'il serait souhaitable de pouvoir diminuer de façon à ne pas surcharger les colonnes et à éviter leur détérioration par les constituants non volatils du vin. La colonne a une composition originale mise au point par BERTRAND et BOIDRON (3) ; elle utilise les propriétés respectives de deux phases stationnaires : Hallcomid M 18 OL qui sépare bien le méthanol et l'éthanol mais mal l'acétate d'éthyle, et Carbowax 400 qui sépare bien l'acétate d'éthyle. Elle est constituée d'un mélange de 5 % en poids de Carbowax 400 et de 1 % en poids d'Hallcomid M 18 OL, enrobant du Chromosorb W (60-80 mesh) lavé aux acides ; le support imprégné est placé dans un tube en cuivre de 20' × 1/8".

Le chromatogramme de la figure 1 a été réalisé à sensibilité 4 jusqu'à la sortie de l'éthanol, à sensibilité 2 ensuite ; le pic de l'alcool éthylique a dû être réduit 3 200 fois.

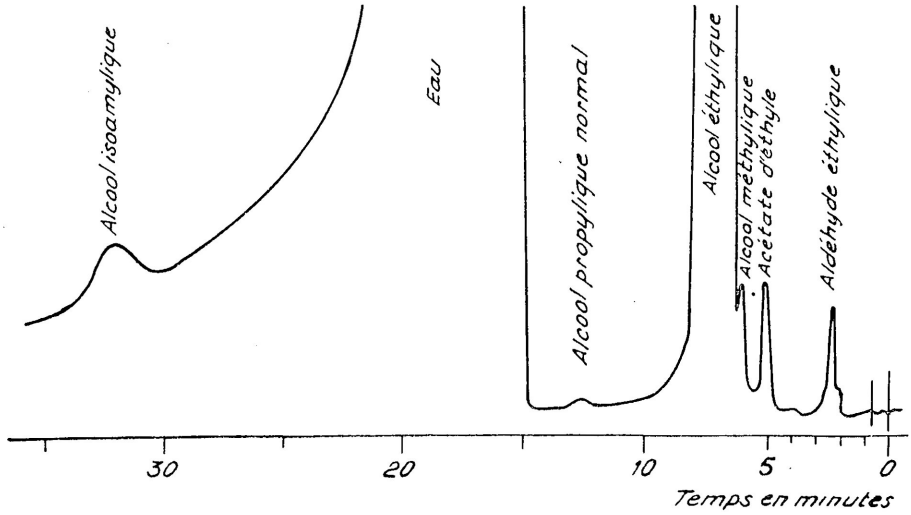
Il est certain qu'un tel chromatogramme permet, par la mesure des hauteurs de pics, le dosage simultané d'un grand nombre de constituants. Cependant, nous n'avons pas cherché pour le moment à exploiter ce résultat car différents problèmes d'ordre technique restent à résoudre : la réalisation d'un tel chromatogramme n'est pas simple ; la ligne de base n'est pas toujours aussi stable ; la qualité de la colonne a une grande influence sur la finesse des séparations ; il est souhaitable d'opérer en température isotherme pour avoir une bonne reproductibilité des résultats ; enfin, il faudrait disposer d'une sensibilité supérieure pour avoir, avec une introduction pas trop importante et une ligne de base stable, des hauteurs de pics suffisantes, y compris pour les constituants à faible concentration (à titre d'indication l'acétate d'éthyle et le méthanol représentent des concentrations de l'ordre de 100 mg par litre).

Une autre possibilité consiste à effectuer, préalablement à la chromatographie, une extraction et une purification ; nous verrons, dans le paragraphe suivant, une méthode d'extraction des constituants de l'arôme du vin par un courant d'azote, que nous avons utilisé jusqu'à maintenant en vue de recherches qualitatives sur ces substances, mais qui permet le dosage de certaines d'entre elles.

A titre d'exemple nous citerons la méthode de dosage de l'acétate d'éthyle, mise au point dès 1961, en opérant sur des distillats de vin, qui contiennent la totalité de cet ester.

Le dosage de l'acétate d'éthyle est très important en œnologie, tout particulièrement pour suivre l'altération des vins rouges. Cet ester, formé

par les bactéries, communique aux vins atteints d'acescence leur odeur et leur dureté particulière ; il est perçu et identifié à l'odorat à une dose de 150 à 200 mg par litre ; mais, même à une dose très inférieure, il participe au bouquet des vins en leur communiquant une odeur piquante et désagréable qui les dénature.



Figue 2. - Séparation des constituants d'un distillat de vin rouge par chromatographie en phase gazeuse

Le chromatogramme de la figure 2 indique la séparation des principaux constituants des distillats, en particulier de l'acétate d'éthyle ; ces séparations sont obtenues sur une colonne commerciale de polyéthylèneglycol chauffée à 85 °C ; la détection est faite par thermistance, avec de l'hélium comme gaz vecteur pour accroître la sensibilité. Le volume de l'échantillon introduit est de l'ordre de 10 µl, volume important qui entraîne une surcharge des colonnes. Le chromatogramme de la figure 2, obtenu en 1960, comparé à la figure 1, de réalisation récente (1967), montre les progrès instrumentaux qui ont été accomplis dans cette période.

Quoiqu'il en soit, il a été possible de doser d'une façon satisfaisante l'acétate d'éthyle dans le vin ; les résultats sont tout à fait conformes à ceux donnés par la méthode chimique (tableau 1). Il n'en reste pas moins vrai que, dans ce cas particulier, la méthode chromatographique ne présente pas d'avantage indiscutable sur la méthode chimique et c'est la raison pour laquelle elle ne s'est pas développée.

La chromatographie en phase gazeuse ne se développera dans l'analyse des vins que si elle peut être mise en œuvre simplement, sans nécessiter

au préalable des manipulations plus ou moins complexes, qui en outre lui font perdre une part de sa précision.

De nombreux spécialistes estiment que d'ici une dizaine d'années, l'essentiel des dosages courants du vin se feront par chromatographie gazeuse ; notons qu'il est souvent possible d'analyser avec cette technique des constituants non volatils, en les transformant en dérivés volatils (esters méthyliques des acides, dérivés siliciés des sucres et des phénols).

TABLEAU 1

COMPARAISON DU DOSAGE DE L'ACETATE D'ETHYLE PAR LA METHODE CHROMATOGRAPHIQUE ET PAR LA METHODE CHIMIQUE

Numéros des vins	Dosages chromatographiques (mg par litre)	Moyennes (mg par litre)	Dosages chimiques (mg par litre)	Moyennes (mg par litre)
1	163-158	161	156-163	160
2	130-120	125	117-117	117
3	94-94	94	101-95	98

APPLICATIONS DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE AUX TRAVAUX DE RECHERCHES

Il est certain que cette technique d'analyse, particulièrement sensible, a fait faire de grands progrès dans la connaissance de la composition chimique du vin ; elle a permis de mettre en évidence un grand nombre de constituants inconnus présents à l'état de traces. De nombreux travaux ont été consacrés à cette question depuis 1959.

Cependant, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'application au vin de la chromatographie suppose un traitement préalable ayant pour but une concentration et une purification des substances à étudier. L'extraction par les solvants non miscibles a été la méthode la plus utilisée. BOIDRON (4) a fait une étude systématique des avantages

et des inconvénients de différents solvants ; il a étudié le mélange éther éthylique et acétone (1-1, v/v), l'éther éthylique pur, le mélange hexane-acétone (2-1, v/v), l'éther de pétrole, le chloroforme, le chlorure de méthylène, le mélange éther-pentane (2-1, v/v) et enfin le pentane pur qui s'est révélé le meilleur solvant pour ce genre d'étude, à condition d'opérer en extraction continue pendant 200 heures environ. Il peut être intéressant, après cette première extraction, d'en faire une seconde avec le chlorure de méthylène pendant 30 heures ; en effet ce deuxième solvant extrait parfaitement les substances volatiles à étudier ; cependant, il présente l'inconvénient d'extraire également l'eau, l'éthanol et les matières colorantes.

Après l'extraction, le solvant est chassé à basse température et le résidu obtenu analysé par chromatographie.

Différentes colonnes ont été utilisées :

— Polydiéthylèneglycolsuccinate à 10 % sur Chromosorb P 60-80 mesh, colonne en acier inoxydable de 2 m × 4 mm (D.E.G.S.) ; 75 °C et 175 °C.

— Carbowax 20 M à 10 % sur Chromosorb P 60-80 mesh, colonne en acier inoxydable de 2 m × 4 mm (Carb. 20 M) ; 175 °C.

— Polynéopentylglycoladipate à 10 % sur Chromosorb P 60-80 mesh, colonne en acier inoxydable de 1,60 m × 4 mm (N.P.G.A.) ; 125 °C.

— Polynéopentylglycoladipate à 0,5 % sur billes de verre (300-400 μ) colonne en pyrex de 1 m × 4 mm (N.G.P.A. 0,5) ; 110 °C.

— Diglycérol à 10 % sur Chromosorb P 60-80 mesh, colonne en cuivre de 1,60 m × 4 mm (Di-Gly) ; 75 °C et 100 °C.

— Mélange (contenant en poids 75 % de diglycérol + 22,5 % de sorbitol + 2,5 % d'érythritol) à 10 % sur Chromosorb P 60-80 mesh, colonne en cuivre de 3 m × 4 mm (E.S.D.) ; 64 °C et 75 °C.

— LAC-2R-446 (polydiéthylèneglycol adipate combiné au pentaérythritol) à 10 % sur Chromosorb P 60-80 mesh, colonne en acier inoxydable de 3 m × 4 mm (LAC 446) ; 114 °C.

Les séparations ont été obtenues en isotherme, éventuellement en travaillant à plusieurs températures avec la même colonne. On a injecté des volumes d'extrait suffisamment faibles pour ne pas saturer la colonne (0,5 à 2 μl).

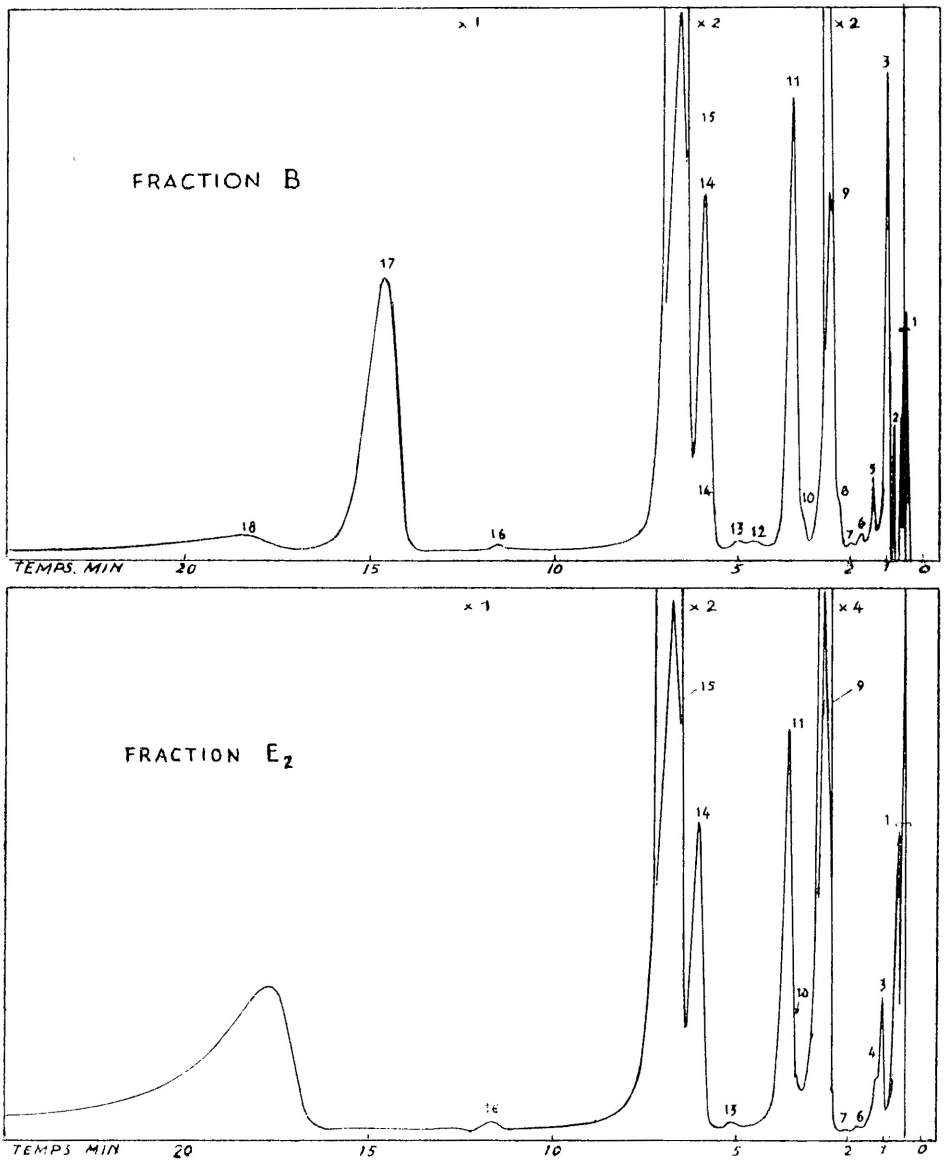


Fig. 3 - Chromatogrammes d'un extrait de vin de Cabernet-Sauvignon (extrait par le chlorure de méthylène pendant 30 h. après 30 h. d'extraction par le pentane). avant (fraction B) et après (fraction E2) saponificaion, sur colonne de Diglycérol (75°C, gaz vecteur hélium, débit 24 ml/mn). Nature des pics : 1. solvants; 2. acétate d'éthyle; 3, acétate de propyle + propionate d'éthyle + inconnu; 4. inconnu; 5. acétate d'isobutyle + butyrate d'éthyle; 6. acétate de n-butyle + inconnu; 7. inconnu; 8. acétate d'isoamyle; 9. éthanol; 10. méthanol + butanol-2; 11. isobutanol + n-propanol; 12. caproate d'éthyle; 13. n-butanol; 14. méthyl-2 butanol-1; 15. méthyl-3 butanol-1; 16. n-hexanol; 17. lactate d'éthyle; 18. eau.

La méthode principale utilisée pour effectuer les identifications est la comparaison des temps de rétention sur plusieurs colonnes ; un travail

important a été effectué dans cet ordre d'idée par BOIDRON (4) qui a également utilisé des méthodes chimiques de fractionnement des extraits, par exemple la séparation des acides libres par extraction en milieu alcalin, la mise en évidence des esters par comparaison des chromatogrammes avant et après saponification (figure 3). Enfin, la spectroscopie infra-rouge a aussi été utilisée pour ces identifications, après collection des corps à la sortie du chromatogramme.

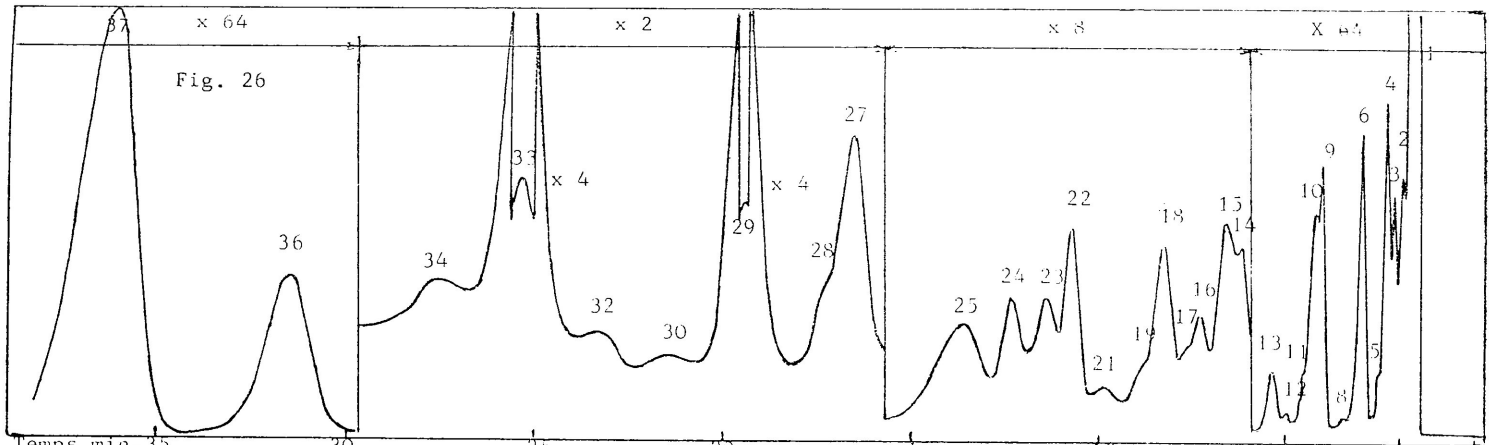
A titre d'exemple les chromatogrammes de la figure 4 montrent comparativement la composition des extraits de deux vins blancs de cépages différents.

Environ 200 substances volatiles, qui sont des substances odorantes participant à l'arôme des vins, ont été mises en évidence ; 56 ont été identifiées avec certitude (tableau II), 15 autres identifications sont probables (tableau III).

Cependant, il apparaît nettement que les substances ainsi identifiées se retrouvent d'une façon à peu près constante dans tous les vins, quels que soient leur origine et leur caractère; seules varient les concentrations relatives des différentes substances. On arrive donc à cette idée que la méthode décrite précédemment saisit uniquement les substances qui constituent la charpente de l'arôme du vin, auxquelles doivent s'ajouter d'autres substances qui donnent à chaque produit son bouquet caractéristique et qui ne résistent probablement pas au procédé d'extraction. Ceci n'a rien de surprenant puisque l'on sait, par exemple, que le bouquet d'un vin vieux est dénaturé par exposition à l'air pendant quelques heures.

D'ailleurs les travaux récents, concernant l'étude de l'arôme des fruits et de leurs dérivés, ont bien montré qu'il n'est pas possible d'envisager une méthode universelle d'extraction des substances odorantes ; une étude complète nécessitera la mise en œuvre d'une technique complexe d'extraction en plusieurs étapes, reposant chacune sur des principes différents, de façon à saisir l'ensemble des substances.

Nous avons envisagé (5) un procédé qui pourrait constituer une de ces étapes et qui est particulièrement adapté à l'étude des substances les plus volatiles. Il consiste à faire circuler un courant d'azote à travers le vin, le jus de raisin ou le jus de n'importe quel autre fruit, et à recueillir les substances extraites dans les pièges réfrigérés. Ce procédé respecte autant qu'il est possible les constituants de l'arôme puisqu'on opère rapidement (environ 30 minutes), à température peu élevée (25 à 40 °C) et sans faire intervenir de solvants.



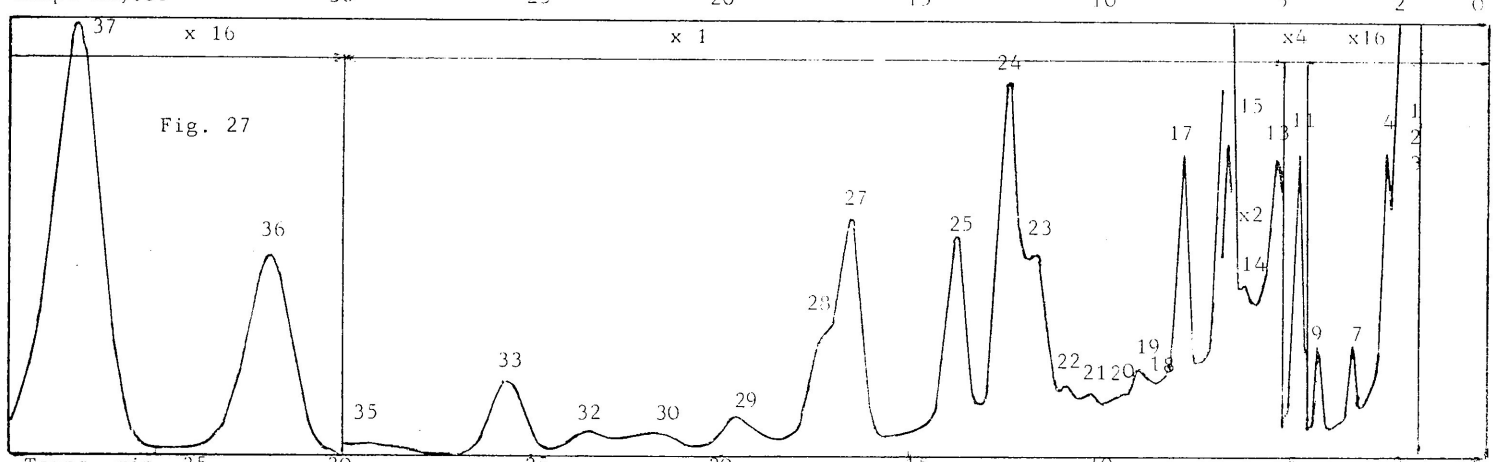


Fig. 4. - Chromatogrammes de l'extrait de 1,5 litre de vin (extraction par le pentane, 192 heures en continu) sur colonne de E.S.D. à 64°C (détecteur à ionisation de flamme; gaz porteur : azote; injection 0,5 µl)
- cas d'un vin banc d'Ugni Blanc 1963 (fig. 26)
- cas d'un vin blanc de Sémillon 1963 (fig. 27).

Nature des pics : 1. pentane; 2. hexane; 3. heptane; 4. formiate d'éthyle, 5. acétate de méthyle; 6. acétate d'éthyle + éthanal; 7. inconnu; 8. acétone 9. propionate d'éthyle + méthyl-3 butanal + acétal, 10. butyrate de méthyle; 11. acétate de n-propyle; 12. inconnu; 13. inconnu; 14 inconnu; 15. acétate d'isobutyle + butyrate d'éthyle; 16. inconnu; 17. acétate de n- butyle, 18. inconnu; 19. hexanal; 20, 21. et 22. inconnus; 23. éthanol; 24. acétate d'isoamyle, 25. méthanol + butanol-2; 27. méthyl-3 butanol-2 (?); 28 isobutanol, 29. pentanol-3 + inconnu; 30. pyruvate d'éthyle; 32. caproate d'éthyle; 33. n-butanol; 34. inconnu; 35. acétate de n-hexyle; 36. méthyl-2 butanol-1; 37. méthyl-3 butanol-1.

TABLEAU 2

SUBSTANCES IDENTIFIEES DANS LE VIN

ALCOOLS	ACIDES	ALDEHYDES CETONES ACETALS LACTONES
méthanol	isobutyrique	éthanal
éthanol	butyrique	propanal
n-propanol	isovalérianique	n-butanal
isobutanol	caproïque	isobutanal
méthyl-3 butanol-1	oenanthique	isopentanal
méthyl-2 butanol-1	caprylique	n-hexanal
	pélargonique	aldéhyde cinnamique
n-butanol	caprique	
butanol-2	succinate acide	furfural
n-pentanol	d'éthyle	acétal
pentanol-2		acétone
n-hexanol		γ-butyrolactone
phényl-2 éthanol		éther éthylique
	ESTERS	
acétate de méthyle	formiate de méthyle	lactate d'isobutyle
— d'éthyle	formiate d'éthyle	caproate d'isoamyle
— de n-propyle	propionate d'éthyle	caprylate d'isoamyle
— de n-butyle	isobutyrate d'éthyle	lactate d'isoamyle
— d'isobutyle	caproate d'éthyle	
— d'isoamyle	caprylate d'éthyle	
— de phényl-2 éthyle	pyruvate d'éthyle	
	lactate d'éthyle	
	γ-hydroxybutyrate d'éthyle	
	succinate de diéthyle	
	malate de diéthyle	

TABLEAU 3

CORPS DONT LA PRESENCE EST PROBABLE DANS LE VIN

isopropanol		butyrate de méthyle
pentanol-3	octanal	butyrate d'éthyle
phényl-3 propanol-1	octanone	n-valérianate d'éthyle
		oenanthate d'éthyle
		laurate d'éthyle
		myristate d'éthyle
		laurate d'isoamyle
		acétate de n-hexyle
		butyrate de n-hexyle
		caprylate de n-hexyle

L'appareillage utilisé est décrit par la figure 5. Le chromatogramme de la figure 6 donne un exemple de séparation obtenue. Par rapport à l'extraction par le pentane, ce nouveau procédé permet une meilleure séparation des premiers pics apparaissant sur les chromatogrammes qui ne sont pas masqués par les solvants résiduels ; des corps nouveaux ont pu être ainsi mis en évidence (éther éthylique, formiate de méthyle) ; cependant, les substances peu volatiles sont moins bien extraites que par le pentane.

Cette méthode évoque la coutume des dégustateurs d'agiter le vin dans un verre avant de le sentir, de manière à exalter son parfum. Elle présente l'avantage d'être rapide et reproductible, à condition d'opérer avec un mode opératoire rigoureusement codifié ; elle se prête bien à la comparaison de plusieurs échantillons d'origine différente et par conséquent au contrôle de la préparation et de la conservation des jus de fruits et des vins. Egalement, étant donnée la reproductibilité de la méthode, et bien que l'extraction ne soit pas quantitative, on peut aisément effectuer, dans des conditions simples et avec une précision satisfaisante, le dosage simultané de plusieurs constituants présents en faible quantité.

Pour conclure cet exposé, on peut dire que la chromatographie en phase gazeuse ouvre de grandes possibilités dans le domaine de l'œnologie et plus particulièrement pour l'étude des substances odorantes. Mais, d'une part ses possibilités n'ont pas été entièrement exploitées et d'autre part le sujet est d'une grande complexité, ce qui explique que, dans l'état actuel des choses, cette technique a posé à l'œnologie plus de problèmes qu'elle n'en a résolu ; elle est certainement appelée à prendre de plus en plus d'extension.

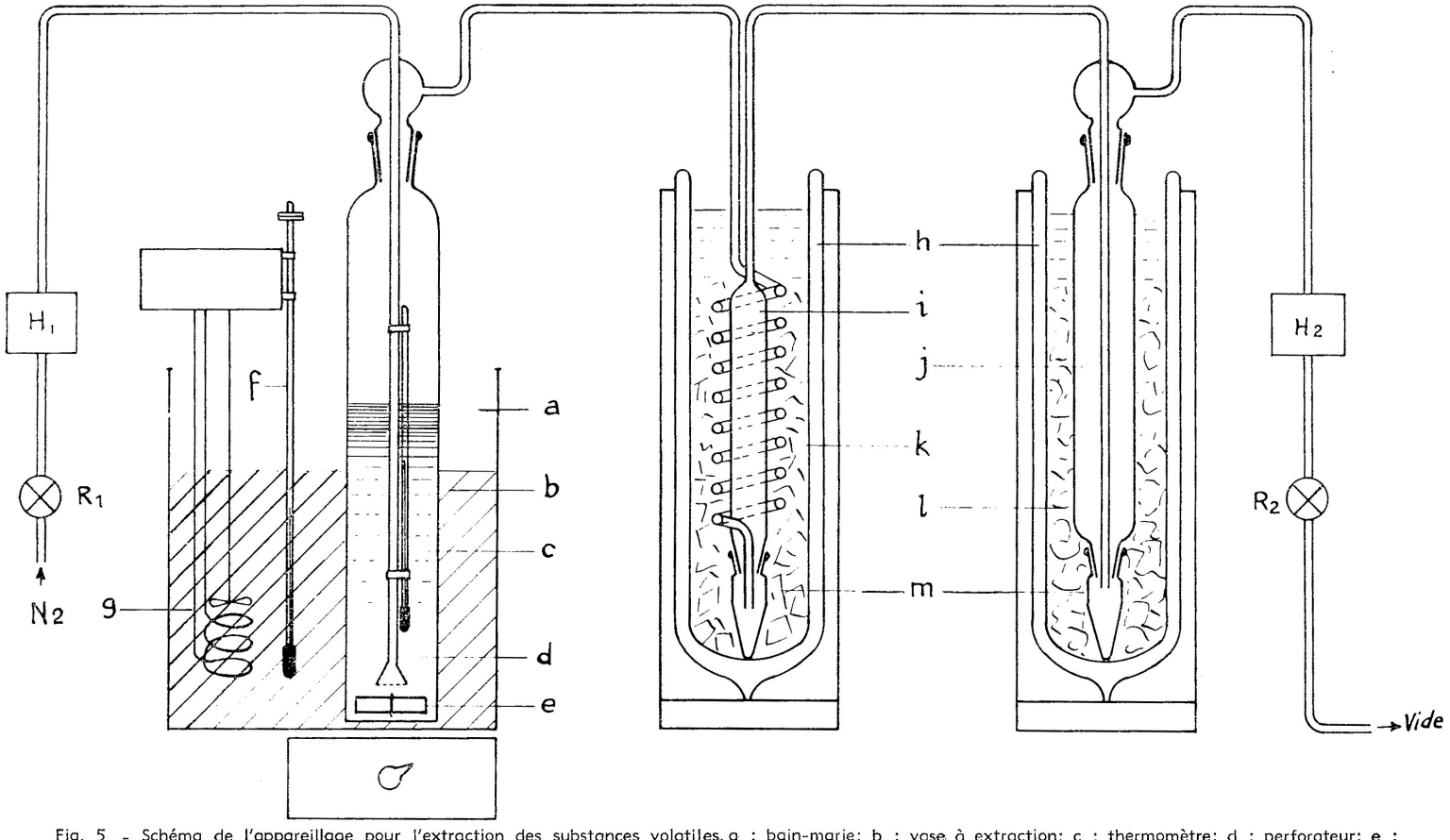


Fig. 5. - Schéma de l'appareillage pour l'extraction des substances volatiles. a : bain-marie; b : vase à extraction; c : thermomètre; d : perforateur; e : agitateur magnétique; f : thermomètre à contact; g : résistance chauffante; h : vases DEWAR; i : piège à 0°C; j : piège à -80°C; k : mélange eau + glace; l : mélange CO2 solide + acétone; m : tubes rodés recueillant l'extrait; H1, H2 : manomètres à Hg; R1, R2 : robinets à pointeau.

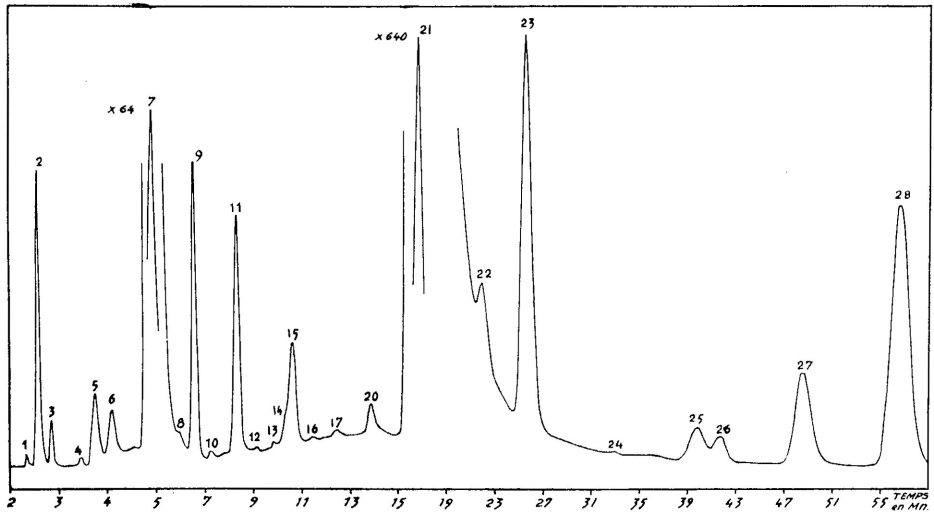


Fig. 6. - Chromatogramme de l'extrait obtenu à partir de 500 cm3 de vin. Colonne E.S.D.; 66°C, débit N2 = 22 ml/mn; sensibilité 1 sauf indication contraire.

Identification des pics : 1. et 2. inconnus; 3. éther éthylique; 4. formiate de méthyle; 5. formiate d'étyle; 6. acétate de méthyle; 7. acétate d'éthyle + éthanal + propanal + isobutanal; 8. butanal + acétone; 9. propionate d'éthyle + acétal + méthyl-3 butanal; 10. acétate de n-propyle; 11. isobutyrate d'éthyle; 12. méthyl-3 butyrate de méthyle; 13. inconnu; 14. acétate d'isobutyle; 15. butyrate d'éthyle; 16. formiate de méthyl-3 butyle; 17. acétate de n-butyle; 18. et 19. (présence occasionnelle) inconnus; 20. inconnu; 21. éthanol + méthyl-2 butyrate d'éthyle + méthyl-3 butyrate d'éthyle + méthanol + acétate de méthyl-3 butyle; 22. propanol-1; 23. méthyl-2 propanol-1 + butanol-2; 24. inconnu; 25. butanol-1; 26. caproate d'éthyle; 27. méthyl-2 butanol-1; 28. méthyl-3 butanol-1.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) JAULMES P. et HAMELLE G. — **Mises au point de chimie analytique pure et appliquée,** Masson éd., Paris 1956.

(2) RIBEREAU-GAYON J. et PEYNAUD E. — **Traité d'œnologie,** tome II, Béranger éd., Paris 1961.

(3) BERTRAND A. et BOIDRON J.N. — Une nouvelle phase stationnaire pour l'étude des spiritueux par chromatographie gazeuse, **Connaissance de la Vigne et du Vin,** 1967, 2, 51-54.

(4) BOIDRON J.N. — Essai d'identification des constituants de l'arôme des vins de Vitis vinifera L. Premiers résultats, thèse de 3e cycle, Bordeaux 1966.

(5) BERTRAND A., BOIDRON J.N. et RIBEREAU-GAYON P. — Méthode d'extraction des constituants volatils des fruits et de leurs dérivés en vue d'une étude par chromatographie en phase gazeuse. **Bull. Soc. Chim. France,** 1967, 9, 3149-3151.