ETUDE DES COMPOSANTS DE L'AROME DES VINS MOUSSEUX

J.N. BOIDRON *, S.P. AVAKIANTS **, A. BERTRAND *

* Laboratoire d'Œnologie et Chimie agricole, Faculté des Sciences de Bordeaux

** Laboratoire Central de Technologie des Vins Mousseux, Moscou

L'arôme d'un vin paraît être une notion simple, compréhensible d'instinct, mais sa définition chimique est en réalité d'une complexité extrême. Depuis PASTEUR, on s'intéresse à l'étude des composants aromatiques des vins. Néanmoins nos connaissances sur ces substances n'ont commencé à progresser vraiment que depuis une dizaine d'années. C'est surtout grâce à la chromatographie en phase gazeuse que l'on a identifié un grand nombre de dérivés volatils. Les travaux de BARAUD et GENEVOIS (1), MECKE et de VRIES (2), FOUASSIN (3), BAYER (4), DRAWERT (5), RIBÉREAU-GAYON (6), DIEMAIR et SCHAMS (7), WEBB et KEPNER (8), PRILLINGER (9), BOIDRON (10), RIBÉREAU-GAYON, BOIDRON et BERTRAND (11) ont montré la présence de nombreux alcools, esters, aldéhydes et acides.

Nous voulons présenter plus spécialement ici les recherches soviétiques, moins connues en France. C'est en 1963 que RODOPOULO, EGOROV et PISSARNITSKY (12) ont déterminé par chromatographie en phase gazeuse les composés volatils des eaux-de-vie, en les extrayant en continu par le pentane, pendant 150 heures. En même temps, LIPIS et MAMAKOVA (13) ont analysé les composants volatils des vins et eaux-de-vie par distillation et extraction, suivies d'une séparation par chromatographie en phase gazeuse. Ensuite RODOPOULO et PISSARNISTKY (14) ont identifié les esters, les acides volatils et les alcools de vins mousseux. En 1964, EGOROV et RODOPOULO (15) ont étudié les composants de l'arôme d'eaux-de-vie de vin en utilisant l'extraction par le mélange éther-pentane (2-1, v/v) et la séparation des esters, alcools et acides selon un schéma spécial. Ils ont identifié les constituants suivants :

** S.P. AVAKIANTS est très reconnaissant au professeur J. RIBÉREAU-GAYON, à Monsieur E. PEYNAUD et au professeur P. RIBÉREAU-GAYON de lui avoir fourni les possibilités d'effectuer ce travail dans leurs laboratoires et de l'avoir aimablement aidé tout au long de ses recherches.

1° Esters : formiate d'éthyle, acétate d'éthyle, propionate d'éthyle, isobutyrate d'éthyle, isovalérianate d'éthyle, caproate d'éthyle, caprylate d'éthyle, isobutyrate d'isobutyle, isovalérianate d'isobutyle, acétate d'isoamyle, isobutyrate d'isoamyle, caproate d'isoamyle;

2° Alcools : méthanol, éthanol, propanol-2, propanol-1, méthyl-2 propanol-1, méthyl-3 butanol-1, pentanol-1, hexanol-1, heptanol-1;

3° Acides : formique, acétique, propionique, isobutyrique, isovalérianique, caproïque, caprylique.

LIPIS, MALTABAR, MAMAKOVA et SOKOLOVA (16) ont proposé une méthode quantitative de détermination des esters, et des alcools (de C1 à C5) dans les vins et eaux-de-vie en les analysant par injection directe. KICHKOVSKY et CHEYNE (17) ont dosé dans des vins, acétaldéhyde, acétate de méthyle, acétate d'éthyle, méthanol, propanol-1, méthyl-2 propanol-1, méthyl-3 butanol-1 et méthyl-2 butanol-1 par injection directe dans un chromatographe en phase gazeuse. PISSARNITSKY (18) a trouvé une augmentation des alcools et des esters lors du vieillissement de vins de Riesling et de Cabernet, il a aussi constaté une teneur élevée en caproate d'éthyle et lactate d'éthyle dans les vins vieux.

LIPIS, MAMAKOVA, SOKOLOVA (19) ont utilisé la méthode de chromatographie en phase gazeuse pour analyser des alcools, esters et aldéhydes des dérivés du raisin. De même LIPIS, MANOUYLOVA, BONDAREV et GUANDELMAN (20) ont mis au point une méthode de dosage de l'éthanol et ont construit pour cela un appareil simplifié de chromatographie en phase gazeuse.

En 1966, RODOPOULO et PISSARNITSKY (21) ont publié les résultats de l'étude des composants du bouquet de vins mousseux. Les composés aromatiques du Xérès ont été étudiés par MARTAKOV, LEVTCHENKO et KOLESNIKOV (22). LIPIS, MAMAKOVA et SOKOLOVA (23) ont déterminé la teneur en éthanal et acétal dans des vins et eaux-de-vie variés. Ils ont constaté que le rapport aldéhyde/acétal a une valeur qui ne dépend que de la concentration en éthanol et du pH. LIPIS, MALTABAR, MAMAKOVA et OULYANKIN (34) ont étudié des alcools, des esters, des aldéhydes et des acides volatils dans des eaux-de-vie, et dans des vins de différents âges. Enfin, en 1967, LIPIS, MALTABAR, MAMAKOVA et FROLOVA (25) en utilisant l'extraction par le mélange éther-pentane (1/2, v/v) et la séparation des esters, alcools, aldéhydes et acides extraits d'eaux-de-vie selon une méthode spéciale ont identifié les composés suivants :

1° Esters : acétate d'éthyle, acétate de propyle, acétate d'isobutyle, acétate d'isoamyle, isobutyrate d'éthyle, formiate d'éthyle, acétate de méthyle, caproate d'éthyle, caprylate d'éthyle, caprate d'éthyle;

2° Alcools : méthanol, éthanol, butanol-2, propanol-1, méthyl-2 propanol-1, butanol-1, méthyl-3 butanol-1, méthyl-2 butanol-1, pentanol-1, hexanol-1 ;

3° Aldéhydes : éthanal, méthyl-2 propanal, méthyl-3 butanal;

4° Acides : formique, acétique, isobutyrique, butyrique. isovalérianique, caproïque, caprylique et caprique.

En ce qui concerne les composés aromatiques des vins mousseux nous ne connaissons que les travaux de RODOPOULO et PISSARNITSKY (14, 21, 26). Ils ont identifié dans les vins mousseux 11 esters parmi lesquels les plus importants sont l'acétate d'éthyle, le caprylate d'éthyle, le caproate d'éthyle, le caproate d'isoamyle; les alcools importants sont le méthyl-3 butanol-1, l'hexanol-1, l'heptanol-1, alors que le pentanol-1 et le méthyl-2 propanol-1 sont moins importants et que le propanol-1, le butanol-1 et le propanol-2, sont en faible quantité; les acides acétique, caprylique et caproïque sont importants, mais il y a peu d'acides formique, propionique, isobutyrique et isovalérianique. Ces auteurs ont aussi comparé les composants volatils de champagnes français et de vins mousseux soviétiques.On trouve les mêmes alcools dans le champagne et dans l' « Abraou-Durseau » (qui a été produit par la méthode champenoise dans la région de Krasnodar à partir de Pinot), mais leurs quantités sont différentes. Il y a plus de propanol-1, méthyl-2 propanol-1, méthyl-3 butanol-1 et heptanol-1 dans le champagne; le vin mousseux soviétique contient plus d'hexanol. On a trouvé 16 esters dans l' « Abraou-Durseau » et 13 dans le champagne, celui-ci contient plus d'esters gras. Ces auteurs ont comparé aussi les vins de champagne Ayala et les vins mousseux de Moscou et de Leningrad (produits par la méthode cuve close en continu). On a trouvé 7 alcools et 15 esters dans celui de Moscou, 10 alcools et 14 esters dans le champagne. Enfin, RODOPOULO et PISSARNITSKY (26) ont étudié les terpènes et les autres dérivés aromatiques en utilisant la méthode de chromatographie sur couche mince. Ces auteurs ont mis en évidence farnesol, linalol, alcool phényléthylique et aldéhyde cinnamique.

Il n'en reste pas moins vrai que de nombreux problèmes concernant les arômes des vins mousseux n'ont pas encore été étudiés; en particulier on ne dispose pas de résultats quantitatifs sur les substances odorantes.

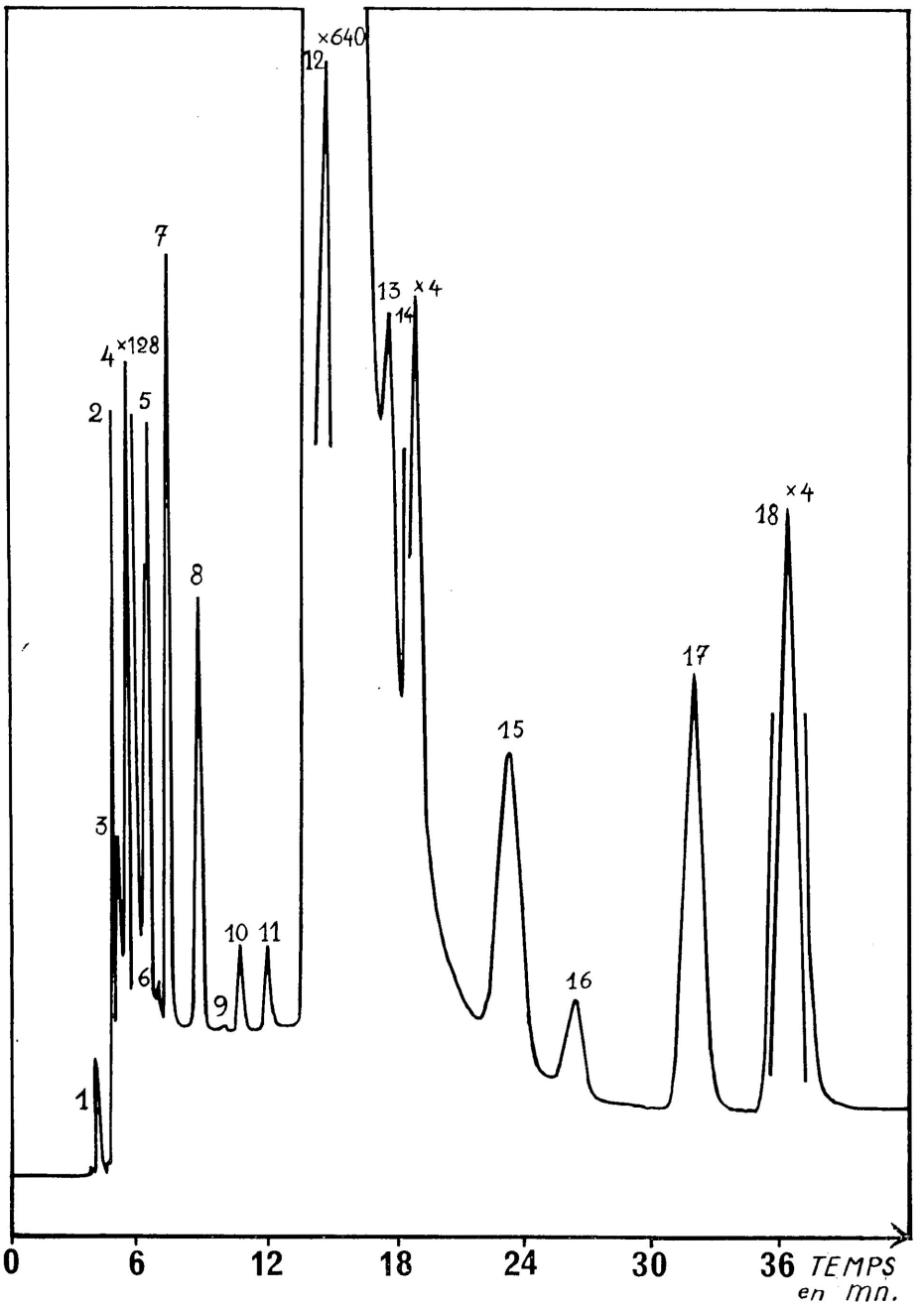


Fig. 1. - Chromatogramme de l'extrait obtenu à partir du Champagne MC.
Colonne ESD, sensibilité 2 sauf indication contraire.
Identification des pics : 1 éther éthylique, 2 formiate d'éthyle, 3 acétate de méthyle, 4 acétate d'éthyle, 5 propionate d'éthyle, 6 acétate de propyle, 7 isobutyrate d'éthyle, 8 butyrate d'éthyle + acétate d'isobutyle, 9 acétate de n-butyle, 10 méthyl-2 butyrate d'éthyle, 11 méthyl-3 butyrate d'éthyle, 12 éthanol, 13 propanol, 14 méthyl-2 propanol-1, 15 caproate d'éthyle + inconnu, 16 butanol-1 + ester inconnu, 17 méthyl-2 butanol-1, 18 méthyl-3 butanol-1.

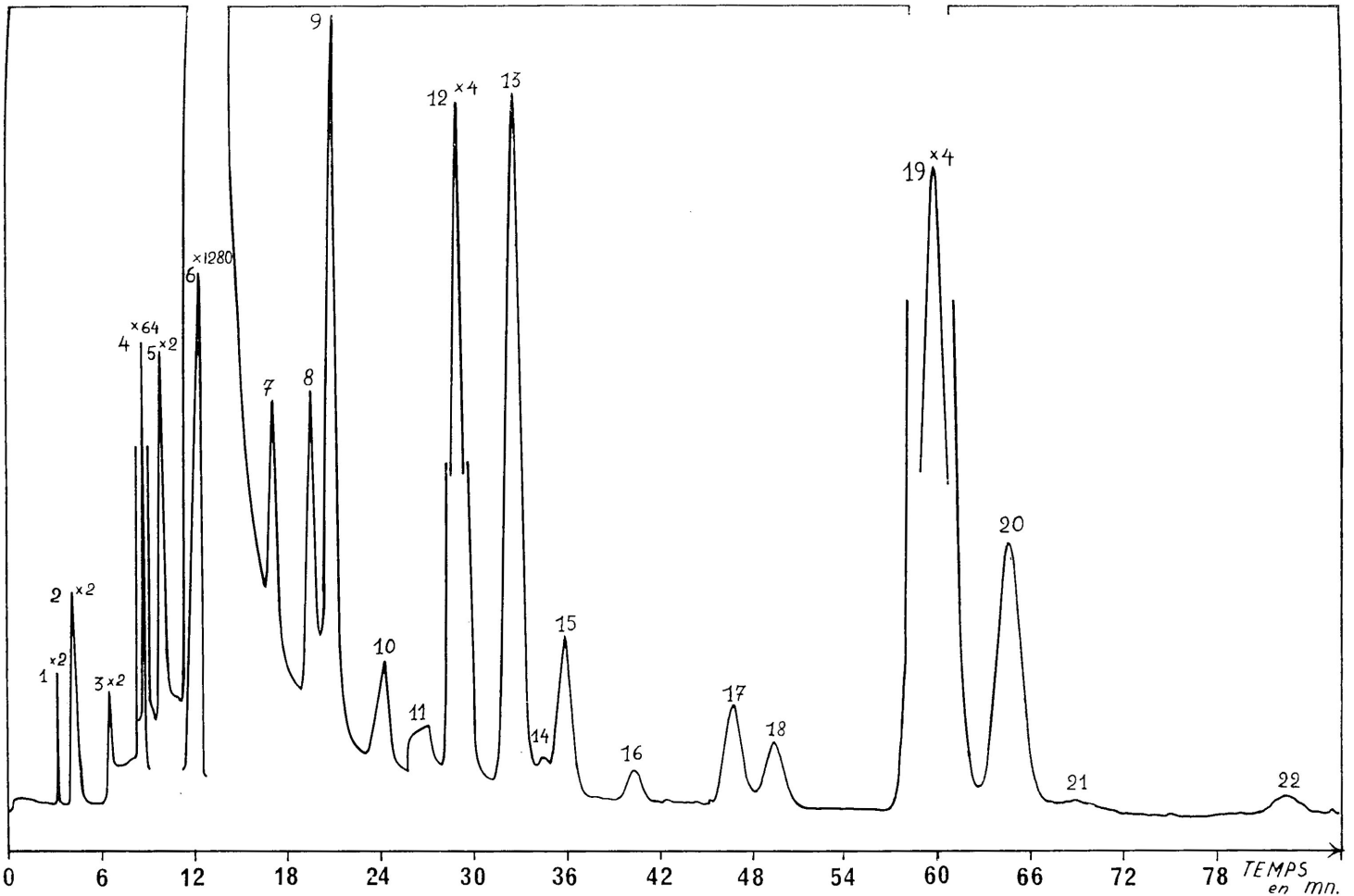


Fig. 2 - Chromatogramme de l'extrait obtenu à partir d'un vin de base soviétique. Colonne Carb. 1540, sensibilité 1 sauf indication contraire. Identification des pics : 1 éther éthylique, 2 éthanal, 3 formiate d'éthyle + acétate de méthyle + propanal, 4 acétate d'éthyle, 5 méthanol, 6 éthanol + propionate d'éthyle + isobutyrate d'éthyle, 7 acétate de méthyl-2 propyle, 8 butyrate d'éthyle, 9 propanol-1, 10 méthyl-3 butyrate d'éthyle, 11 eau, 12 méthyl-2 propanol-1, 13 acétate de méthyl-3 butyle, 14 inconnu, 15 valérianate d'éthyle, 16 butanol-1, 17 inconnu, 18 acétate de pentyle, 19 méthyl-2 butanol-1 + méthyl-3 butanol-1, 20 caproate d'éthyle, 21 et 22 inconnus.

Le développement des méthodes d'isolement des composants responsables de l'arôme du vin et de séparation par chromatographie en phase gazeuse permet actuellement d'entreprendre cette étude détaillée et quantitative.

En particulier, BERTRAND, BOIDRON et RIBÉREAU-GAYON (11) ont mis au point une méthode d'extraction des constituants volatils par un courant d'azote, qui se prête bien à la comparaison et au dosage des substances les plus volatiles. Ces auteurs ont aussi perfectionné la technique de séparation des esters et des alcools du vin en utilisant l'injection directe de vin et la chromatographie en phase gazeuse; c'est à l'aide de ces techniques que nous avons étudié les composants volatils odorants des vins mousseux.

MATERIEL ET METHODES

Nous avons analysé des vins de champagne et des vins mousseux d'origines françaises et soviétiques, ainsi que des vins de base destinés à la préparation de ces vins. Les mousseux soviétiques sont produits par la méthode de champagnisation en continu.

Avant l'extraction, les vins mousseux et champagnes ont été refroidis à —3 °C pour rendre négligeable l'importance de la mousse et donc la perte des substances volatiles. Tous les échantillons ont été amenés à un degré alcoolique de 10° et nous avons pris 300 ml de ces vins pour l'extraction à 25 °C par un courant d'azote. Les conditions opératoires décrites par ailleurs (11) ont été soigneusement maintenues constantes. Le volume d'extrait introduit était de 1 µl. La chromatographie des extraits a été effectuée en utilisant un appareil Aerograph 204 muni d'un détecteur à ionisation de flamme et fonctionnant en isotherme avec deux colonnes;

— E S D : érythritol 0,25 %, sorbitol 2,25 %, diglycérol 7,5 %, enrobant du chromosorb P (60-80 mesh), colonne en cuivre (750 x 0,32 cm), t = 70 °C, débit N2 = 20 ml/mn.

— Carb. 1540 : Carbowax 1540 10 % enrobant du chromosorb W lavé aux acides (60-80 mesh), colonne en cuivre (750 x 0,32 cm) t = 70 °C, débit N2 = 20 ml/mn.

Pour séparer les composants aromatiques des vins par injection directe, nous avons introduit 1 µl de vin. Les séparations ont été effectuées sur colonne de Carbowax 1540 placée dans un appareil Aerograph 1200 muni d'un détecteur à ionisation de flamme et fonctionnant en isotherme, t = 90 °C, débit N2 = 20 ml/mn.

DISCUSSION DES RESULTATS

Dans les extraits de vins mousseux et de champagnes nous avons séparé 18 constituants volatils sur colonne ESD et 10 sur colonne Carb. 1540 (Fig. 1 et 2) parmi lesquels 14 composants ont été dosés (tableau I). En introduisant le vin directement, nous en avons séparé 15 (Fig. 3) et dosé 8 d'entre-eux (tableau I).

Les résultats obtenus (tableau I) semblent indiquer que, dans les champagnes, il y a une grande quantité de lactate d'éthyle, de méthyl-3 butanol-1, de méthyl-2 butanol-1, de propanol-1 et de méthanol. Les composants moins importants sont l'acétate d'isoamyle, le butanol-1, le pentanol-1 et le propionate d'éthyle (0,3 — 3,0 mg/l). De nombreuses autres substances sont présentes en très faible quantité (0,01 — 0,50mg/l).

Il nous a paru intéressant de comparer les composants volatils, d'une part des vins de base et des vins mousseux issus de ces vins, d'autre part des vins mousseux et des champagnes.

Nous avons constaté que dans un vin mousseux (a), par rapport au vin de base (e) correspondant, il y a moins de méthyl-2 butanol-1 et de méthyl-3 butanol-1 et plus des autres alcools, mais dans d'autres cas (tableau II) c'est le contraire. L'acétate d'isoamyle est plus important pour le vin mousseux, tandis que le propionate d'éthyle est moins important. L'acétate d'isoamyle semble s'accumuler lors de la champagnisation puis diminuer lors du vieillissement.

On voit la même tendance dans le cas des vins mousseux de Limoux. La teneur en acétate d'isoamyle est plus importante dans le vin mousseux que dans le vin de base. Mais le vin mousseux de même origine tiré un an auparavant se trouve dans un cas intermédiaire aux deux précédents.

Nous avons comparé le vin de base et le vin mousseux soviétiques. Dans ce cas le mousseux est obtenu par un procédé continu. Nous avons trouvé, alors, après la champagnisation continue, davantage d'alcools

TABLEAU I

Substances volatiles dosées en mg par litre dans des vins de base et dans des vins mousseux.

		VINS DE BASE			
		a (1) Récolte 1967	b (1) Récolte 1966	c (2) Récolte 1966	d (3) Récolte 1966
1	Ethanol	9°6	9°8	9°8	10°8
2	Méthanol	48	39	45	54
3	Propanol-1	24	20	13	37
4	Butanol-1	1,0	0,5	1,2	2,0
5	Butanol-2	1,1	0	0	0
6	Méthyl-2 propanol-1	85	71	68	79
7	Pentanol-1	0	1,0	0	1,0
8	Méthyl-2 butanol-1	73,1	33,7	69,8	57,5
9	Méthyl-3 butanol-1	154,6	88,1	146	145,6
10	Acétate de méthyle	0,025	0,20	0,33	0,20
11	Formiate d'éthyle	0,17	0,06		0,19
12	Acétate d'éthyle	45	59	89	78
13	Propionate d'éthyle	1,19	0,16	0,71	0,31
14	Butyrate d'éthyle	0,27	0,21	0,34	0,38
15	Isobutyrate d'éthyle	0,14	0,04	0,45	0,18
16	Méthyl-2 butyrate d'éthyle	0,007	0,007	0,005	0,002
17	Méthyl-3 butyrate d'éthyle	0,027	0,014	0,058	0,028
18	Caproate d'éthyle	0,08	0,18	0,10	0,25
19	Lactate d'éthyle	65	102	55	80
20	Acétate de propyle	0,004	0,004	0,009	0,69
21	Acétate d'isobutyle	0,05	0,07	0,04	0,23
22	Acétate d'isoamyle	0,56	2,89	0,36	1,70

(1) Vins de la région de Bordeaux.

(2) Vins de la région de Limoux.

(3) Vins soviétiques.

VINS MOUSSEUX

e (1) sans liqueur tirage 1967	f (1) sans liqueur tirage 1966	g (1) brut tirage 1966	h (2) brut tirage 1967	i (2) brut tirage 1966	j (3) sec 1966	k champagne M brut	l champagne MC brut
10°6	10°0	10°9	10°4	10°6	11°6	11°8	11°2
50	60	119	72	82	52	40	26
27	43	59	30	32	33	38	25
0,5	1,5	0	1,0	1,0	1,5	1.5	1,0
0,64	0,12	0,79	0,25	17,8	0	0	0
90	93	138	101	95	58	50	62
1,0	3,0	0	0	0	2,0	1,0	1,0
47	54,8	73,1	105	94,6	66,5	36,5	43,1
99,4	125	169,3	173	167	159,3	93,5	90,6
0,026	0,12	0,14	0,18	0,16	0,21	0,18	0,18
0,086	0,13	0,14	0,16	0,28	0,22	0,19	0,30
49	73	86	84	100	22	93	82
0,67	1,06	1,26	0,63	2,46	0,45	0,59	0,52
0,28	0,73	0,68	0,38	0,52	0,29	0,28	0,32
0,13	0,35	0,34	0,55	0,52	0,23	0,34	0,50
0,007	0,001	0,001	0,018	0,028	0,032	0,056	0,06
0,022	0,054	0,47	0,13	0,16	0,038	0,06	0,046
0,10	—	0,21	0,12	0,13	0,24	0,37	0,41
65	295	—	58	68	120	442	570
0,005	0,004	0,015	0,005	0,003	0,78	0,016	0,025
0,07	0,24	0,09	0,05	0,05	0,6	0,02	0,04
1,57	0,90	1,47	1,59	0,88	1,36	0,18	0,31

amyliques, de lactate d'éthyle, de propionate d'éthyle, d'isobutyrate d'éthyle, de méthyl-2 et méthyl-3 butyrate d'éthyle, d'acétate de propyle, mais moins de méthyl-2 propanol-1, d'acétate d'éthyle, d'acétate d'isoamyle et d'acétate d'isobutyle.

La comparaison de deux vins de champagne authentiques et de marque différentes, notées k et l montre, que le champagne l, de meilleure qualité, contient plus de méthyl-2 propanol-1, ainsi que de lactate d'éthyle, de caproate d'éthyle, d'acétate d'isoamyle, de formiate d'éthyle, d'isobutyrate d'éthyle, d'acétate d'isobutyle, mais moins de méthanol, de propanol-1 et d'acétate d'éthyle, que le champagne k.

Enfin, on a remarqué des différences significatives entre les vins mousseux et les champagnes analysés, pour certaines substances. Les champagnes contiennent plus de lactate d'éthyle, de caproate d'éthyle, de méthyl-2 butyrate d'éthyle, d'acétate de propyle, et moins de méthanol, de méthyl-2 propanol-1, de méthyl-2 et méthyl-3 butanol-1, ainsi que d'acétate d'isoamyle, de propionate d'éthyle, de butyrate d'éthyle.

TABLEAU II

Variation du taux de substances volatiles lors de la champagnisation en mg par litre

	Vin de base	Vin champagnisé	Vin de base	Vin champagnisé
1 Acétate d'éthyle	64,7	80,7	94,0	84,0
2 Méthanol	57,6	44,0	43,9	38,1
3 Propanol-1	36,4	44,1	29,5	48,8
4 Méthyl-2 propanol-1 ..	69,5	53,0	44,8	39,1
5 Méthyl-2 butanol-1 + .. Méthyl-3 butanol-1	146,6	181,2	162,4	176,5
6 Méthyl-4 pentanol-1 (?)	2	5	3	5
7 Lactate d'éthyle	202	306	249	333

L'étude de la variation des quelques composants abondants, pendant la champagnisation, a montré (tableau II) que dans le vin champagnisé le lactate d'éthyle, la somme méthyl-2 butanol-1 + méthyl-3 butanol-1 et le propanol sont plus importants que dans le vin de base correspondant;

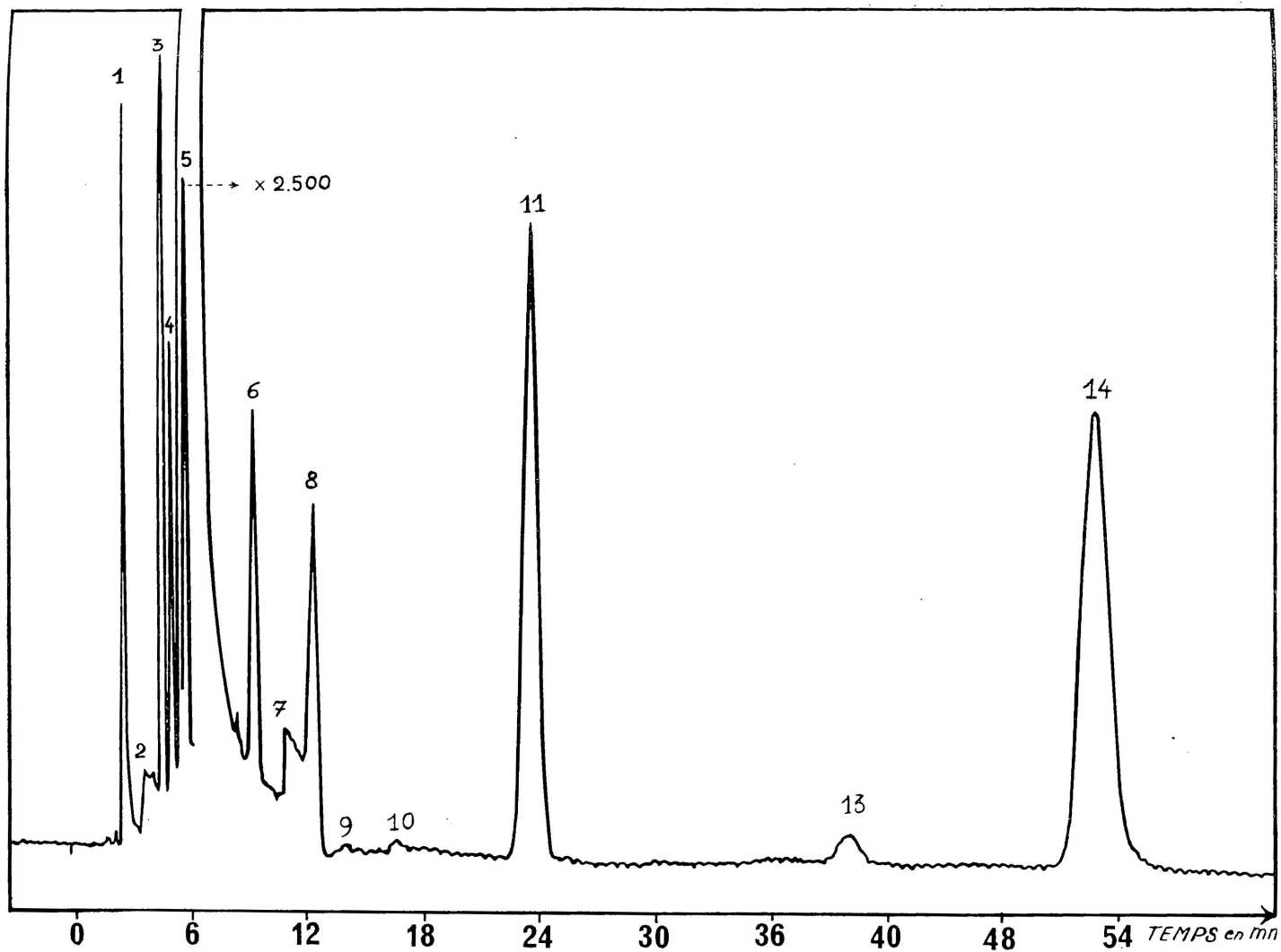


Fig. 3. - Chromatogramme de Champagne M (injection directe). Colonne Carb. 1540, sensibilité 2 sauf indication contraire.
Identification des pics : 1 éthanal, 2 formiate d'éthyle + acétate de méthyle + propanal, 3 acétate d'éthyle, 4 méthanol, 5 éthanol, 6 propanol-1, 7 eau, 8 méthyl-2 propanol-1, 9 acétate de méthyl-3 butyle, 10 butanol-1, 11 méthyl-2 butanol-1 + méthyl-3 butanol-1, 13 méthyl-4 pentanol-1, 14 lactate d'éthyle.

par contre il y a moins de méthanol et de méthyl-2 propanol-1 lors de la première période de champagnisation.

L'analyse de ces résultats nous permet de supposer, que le processus de la champagnisation, en ne considérant que la deuxième fermentation et un vieillissement prolongé des vins champagnisés au contact de levures, implique des transformations complexes parmi lesquelles il faut dégager d'une part l'accumulation de quelques esters comme l'acétate d'éthyle, l'acétate d'isoamyle, le caproate d'éthyle, le lactate d'éthyle, et d'autre part des réactions d'estérification des alcools et d'hydrolyse de certains esters.

Il ressort de nos résultats que le composant qui varie le plus dans les vins mousseux et les champagnes est le lactate d'éthyle. PEYNAUD (28) l'a dosé en 1937, RODOPOULO et PISSARNITSKY (26) ont trouvé des grandes quantités de lactate d'éthyle dans quelques échantillons de vins mousseux et dans les vins vieux. WEBB, RIBÉREAU-GAYON et BOIDRON (29) ont signalé que le lactate d'éthyle augmente en même temps que la qualité des vins. Nos résultats témoignent que le lactate d'éthyle s'accumule lors de la champagnisation et du vieillissement des vins mousseux. La synthèse du lactate d'éthyle est catalysée par les estérases des levures lors du contact prolongé du vin champagnisé avec les levures. Il semble qu'il existe une relation entre sa teneur et la qualité; la méthode de dosage rapide du lactate d'éthyle par injection directe du vin permet d'envisager son contrôle systématique, cependant l'addition de ce corps au vin n'améliore pas les propriétés organoleptiques, il serait simplement un témoin indirect de la qualité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) BARAUD J. et GENEVOIS L. — **C.R. Acad. Sci.,** 1958, 247. 2479 et **Ind. alim. agri.,** 1959, **11,** 837,

(2) MECKE R., SCHINDLER R. et de VRIES M. — **Die Wein-Wissenschaft,** 1960, **15,** 10.

(3) FOUASSIN A. — **Rev. Ferment. Industr. alim.,** 1959, **14,** 206.

(4) BAYER E. — **Vitis,** 1958, **1,** 298.

(5) DRAWERT F. — **Vitis,** 1960, **2,** 172.

(6) RIBÉREAU-GAYON P. — **Chim. anal.,** 1961, **43,** 161.

(7) DIEMAIR W. et SCHAMS E. — **Z. Lebensmittel-Untersuch. u. Forch.,** 1960, **122,** 167-465.

(8) WEBB A.D. et KEPNER R.E. — **Am. J. Enol.,** 1962, **13,** 114.

(9) PRILLINGER V.F., HORWATISCH H., MADNER A. — **Mitteilungen,** 1967, n° 4, 271.
PRILLINGER V.F., MADNER A. — **Mitteilungen,** 1968, n° 1, 1.

(10) BOIDRON J.N. — Thèse doct. 3e cycle, Bordeaux, 1966.

(11) BERTRAND A., BOIDRON J.N. et RIBÉREAU-GAYON P. — **Bull. Soc. chim.,** 1967, **9,** 3149.

(12) RODOPOULO A.K., EGOROV I.A., PISSARNITSKY A.F. — **Vinod. Vinog.** URSS, 1963, **3,** 11.

(13) LIPIS B.V., MAMAKOVA Z.A. — **Vinod. Vinog.,** URSS. 1963, **3,** 7.

(14) RODOPOULO A.K., PISSARNITSKY A.F. — **Vinod. Vinog.,** URSS, 1963, **8,** 9.

(15) EGOROV I.A., RODOPOULO A.K. — **Izvestia AN,** URSS, seria biologitcheskaya, 1964, 4.

(16) LIPIS B.V., MALTABAR V.M., MAMAKOVA Z.A., SOKOLOVA A.F. — **Vinod. Vinog.,** URSS, 1964, **8,** 8.

(17) KICHKOVSKY Z.N., CHEYNE A.E. — **Pichevaya promichlennoste** (Vinodeltcheskaya), 1964, **1,** 11.

(18) PISSARNITSKY A.F. — **Vinod. Vinog.,** URSS. 1965, **2,** 12.

(19) LIPIS B.V., MAMAKOVA Z.A., SOKOLOVA A.P. — **Troudi MNIIPP,** 1965, V. 6.

(20) LIPIS B.V., MANOUYLOVA T.A., BONDAREV M.V., GUANDELMAN H.K. — **Sad. vinog. vinod. Moldavy,** 1966, **11,** 12.

(21) RODOPOULO A.K., PISSARNITSKY A.F. — **Vinod. Vinog,** URSS. 1966, **6,** 5.

(22) MARTAKOV A.A., LEVTCHENKO T.N., KOLESNIKOV V.A. — **Prikladnaya biokhimia i mikrobiologia,** 1966, V. 2. 5.

(23) LIPIS B.V., MAMAKOVA Z.A., SOKOLOVA A.F. — **Sad. vinog. vinod. Moldavy,** 1966, **12,** 27.

(24) LIPIS B.V., MALTABAR V.M., MAMAKOVA Z.A., OULYANKIN M.G. — **Sad. vinog. vinod. Moldavy,** 1967, **2,** 28.

(25) LIPIS B.V., MALTABAR V.M., MAMAKOVA Z.A., FROLOVA J.N. — **Sad. vinog. vinod. Moldavy,** 1967, **1,** 28.

(26) RODOPOULO A.K., PISSARNITSKY A.F. — **Prikladnaya biokhimia i mikrobiologia,** 1966, V. 2, **3,** 452.

(27) BERTRAND A. — Thèse Doct. 3e cycle, Bordeaux, 1968.

(28) PEYNAUD E. — Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux, 1947.

(29) WEBB A.D., RIBÉREAU-GAYON P. et BOIDRON J.N. — **C. R. Acad. agric. Fr.,** 1963, **41,** 115.