

Dins el context de l'anàlisi sensorial del vi, la paraula 'aroma' té diferents significats. En primer lloc, és sinònim de 'substància aromàtica'. Aquest terme s'utilitza també per a designar el conjunt de substàncies aromàtiques del vi (parlem, per exemple, de 'l'aroma del Cabernet sauvignon'). Finalment, la paraula 'aroma' fa referència a 'l'olor', és a dir la impressió que el vi produeix al sentit de l'olfacte sigui per via orthonasal o bé retronasal. Cal aclarir que la impressió que fan les substàncies aromàtiques només és perceptible a través del sentit de l'olfacte. El sentit del gust, situat a la llengua, és el que permet detectar els aspectes d'acidesa, dolçor, amargor i salabor. Per altra banda, les sensacions tàctils permeten la percepció de la força alcohòlica, l'efervescència i l'astringència. Tots aquests sentits, junt amb el de la vista, que permet apreciar els matisos del color, són emprats en la degustació del vi.

L'aroma del vi és la seva característica sensorial més important, però també és l'atribut més difícil de descriure i de mesurar. Les aromes específiques dels vins procedents de diferents varietats són el resultat dels particulars conjunts de substàncies aromàtiques presents al raïm. L'estudi d'aquestes aromes varietals ha atret l'atenció científica degut a la seva importància en la qualitat del vi, si bé en alguns casos la seva determinació és metodològicament difícil, ja que hi ha moltes substàncies aromàtiques que són molt potents però presents en concentracions tan baixes que la seva determinació és difícil.

Les substàncies aromàtiques del vi pertanyen a diferents grups químics. Els principals són els següents: a) alcohols (com l'hexanol i els hexenols, d'olors herbàcies, o el 2-feniletanol, d'olor de rosa); b) ésters (com el butirat d'etil, o el cinamat d'etil, d'olors fruitades); c) acetats (com l'acetat d'isoamil o l'acetat hexil, amb olors de plàtan i de pera respectivament); d) els àcids volàtils (com l'àcid acètic i el propiònic, que fan olor de vinagre, o l'àcid butíric i l'isobutíric, que fan olor de formatge); e) els àcids grassos (com l'hexanoic i el decanoic, d'olors sabonoses); f) els terpenols (com el linalol, o el geraniol, d'olors florals característiques); g) els

fenols volàtils (com l'eugenol, que fa olor de clau d'espècie); h) els compostos carbonilats (com l'acetoïna o el diacetil, d'olors làctiques i de mantega); i) els compostos sofrats lleugers i pesats (com el disulfur de dimetil i el metionol, respectivament, tots dos amb olor de col), que generalment es consideren defectes de l'aroma del vi; j) els compostos nitrogenats, entre els quals destaquen les 3-alquil-2-metoxipirazines (MPs), que fan olor de pebrots verds (1, 2).

El creixent coneixement sobre els continguts en substàncies aromàtiques del vi i la seva optimització durant els processos de cultiu de la vinya i d'elaboració del vi ha representat probablement l'avenç més important de la indústria vinícola de finals del segle XX. Aquest coneixement està en constant expansió, especialment gràcies al desenvolupament de noves tècniques d'anàlisi.

Es coneixen unes 10.000 varietats diferents de *Vitis vinifera*, i França, Itàlia, Portugal i Espanya gaudeixen d'una notable riquesa en varietats autòctones. Però desafortunadament l'estudi de les característiques i aptituds d'aquestes varietats és encara un camp de recerca clarament subdesenvolupat. De totes les varietats de vinya existents, n'hi ha ben poques d'importantes a nivell internacional i la majoria d'aquestes són franceses. Entre les més conegudes cal citar el Cabernet sauvignon, el Pinot noir, el Syrah, el Merlot noir, el Chardonnay, el Sauvignon blanc i el Sémillon. Aquestes varietats són de gran importància econòmica degut a que s'utilitzen en la producció de vins de qualitat. Ara bé, no són pas les més plantades, en termes de superfície de vinya ocupada per elles, ja que d'altres varietats, com la Carinyena o la Garnatxa, ocupen àrees molt més grans, si bé es destinen a la producció de vins de menor qualitat. A les vinyes de Nord-Amèrica, Austràlia i Sud-Àfrica es tendeix a plantar grans superfícies de monovarietals i els vins produïts sovint es comercialitzen com a tals.

Dins el grup de varietats de raïm considerades 'aromàtiques', el Cabernet sauvignon és de les més abundants a la regió de Burdeus, però també a les zones vitícoles d'arreu del món.

Conseqüentment, l'estudi de les seves aromes és molt interessant per a l'enologia (3-5). Catalunya no és una excepció d'aquesta tendència i el Cabernet sauvignon és actualment una varietat de particular interès en la producció de vins catalans. Aquest fet és el que ha propiciat l'estudi de l'anàlisi de l'aroma de mostos i vins obtinguts a partir de Cabernet sauvignon, ja que les recents descobertes en el camp de l'enologia han demostrat que com més es coneix l'aroma del vi, millor és la qualitat i la competitivitat dels productes que se n'obtenen.

Les pirazines són compostos abundants i àmpliament distribuïts a la natura. La seva presència en productes naturals es va indicar per primera vegada en 1888 (7). Després de la introducció, cap al 1960, de mètodes analítics més avançats en la recerca d'aromes, es va trobar que les pirazines són presents en una àmplia varietat d'aliments i que són particularment importants en productes torrats com el cafè, cacau i fruits secs (8). Dins el grup de les pirazines hi ha dos subgrups importants: les alquilpirazines i les metoxipirazines.

Les alquilpirazines s'han identificat principalment en aliments cuïts, com les patates fregides, les carns rostides, els ous cuïts, les ametlles i avellanes torrades, el cafè, el cacau, el te, la xocolata, certs tipus de formatge, el rom, els whiskies, i fins i tot al fum del tabac (9). Les alquilpirazines contribueixen de manera important a les aromes característiques d'aquests productes.

S'han trobat MPs en certs insectes de les ordres *coleoptera* i *lepidoptera*, on pot ser que actuïn com a components de les olors d'alarma o bé com a hormones de rastre (10-12). Aquests compostos també s'han trobat en microorganismes, contribuint a les seves olors característiques. Per exemple, s'ha descrit la presència de 3-isopropil-2-metoxipirazina (IPMP) en *Penicillium* i *Pseudomonas*; i de 3-sec-butil-2-metoxipirazina (SBMP) en *Cedecea davisae* (12, 13-15). Finalment, moltes plantes contenen MPs que són part de les seves aromes característiques (9). Aquest és el cas de la IPMP, la SBMP i la 3-isobutil-2-metoxipirazina (IBMP), les quals són

responsables de les aromes verdes i terroses de molts vegetals frescos, com les patates, els pèsols o els pebrots verds (16-20).

Donat que la IPMP, la SBMP i la IBMP es troben en moltes plantes, la seva presència en *Vitis vinifera* no és sorprenent i la IBMP ja es va identificar en raïms de Cabernet sauvignon en 1975 (18). Els autors van mencionar que aquest compost es trobava en quantitats molt petites, tot i que presentava una olor molt clara identificada com ‘de pebrots verds’ i van suggerir que podria ser responsable de l’olor verda característica del Cabernet sauvignon. Aquest treball va ser molt important per al camp de l’enologia ja que va representar un pas endavant en el coneixement de l’aroma del Cabernet sauvignon. Posteriorment, molts altres autors han continuat aquest tema de recerca, del qual el treball que aquí es presenta forma part.

Les MPs són aromes primàries característiques del Cabernet sauvignon, però també del Merlot noir, el Sauvignon blanc i el Cabernet franc, entre d’altres. Les MPs més importants pel que fa a la seva presència i potencial influència en l’aroma del vi són la IBMP, la SBMP i la IPMP (21-25).

El caràcter ‘vegetal’ que les MPs aporten als vins es considera un factor de baixa qualitat, sobretot en vins negres, ja que s’associa a la manca de maduresa del raïm al moment de la verema. No obstant, en certs casos, com el dels vins blancs secs elaborats a partir de Sauvignon blanc, les notes verdes poden aportar frescor i s’accepta que el caràcter que aporten les MPs no disminueix la qualitat organolèptica del vi (26). Així doncs, hi ha un interès general en conèixer com els nivells de MPs poden afectar l’aroma del vi i quins factors poden afectar-ne les concentracions al producte final.

L’anàlisi sensorial és la única eina que ens permet conèixer de quina manera la composició aromàtica del vi pot tenir un impacte en el consumidor. Ara bé, quan el que cal és verificar la influència de les condicions de creixement de la vinya i dels processos de vinificació en la

composició aromàtica del vi cal recórrer a les tècniques d'anàlisi química, ja que els efectes dels assaigs vitícoles en l'aroma del vi poden ser massa subtils o complexos per a ser detectats o interpretats mitjançant l'anàlisi sensorial. Per tant, el desenvolupament de noves tècniques per a la identificació i quantificació dels compostos aromàtics individuals pot contribuir a la millora de la recerca en viticultura. I per a això es requereix un equipament més complex i el desenvolupament de mètodes d'anàlisi fiables. El present treball va néixer a fi de contribuir a la millora de la tècnica requerida en aquest aspecte.

Cal no subestimar el repte de determinar les MPs en mostos i vins, ja que, com hem dit, aquests compostos es troben en matrius molt complexes a nivells d'ultra-traça (ng/L). Malgrat aquests continguts tan baixos, aquests compostos poden influir en l'aroma i la qualitat del vi perquè els seus llindars de percepció sensorial són al mateix nivell i conseqüentment l'anàlisi d'aquestes ultra-traces resulta d'interès enològic. Per tant, la identificació i quantificació de MPs en mostos i vins és realment difícil ja que requereix tècniques molt sensibles i selectives i alhora una gran capacitat de concentració.

Històricament, el principal problema amb l'anàlisi de MPs en raïms i vins ha estat la manca de sensibilitat de les tècniques analítiques disponibles. Aquest repte ha estat tan difícil que, si bé les primeres dades sobre la presència de IBMP en raïms de Cabernet sauvignon es va publicar en 1975 (18) i, més tard, diferents autors es van animar a treballar en aquesta línia de recerca (5, 27, 28), el primer mètode fiable (si bé complex i llarg d'executar) no es va publicar fins 12 anys més tard. En efecte, el 1987, les MPs es van poder quantificar per primera vegada en vins de Sauvignon blanc (21, 29). Aquest mètode encara s'està utilitzant, si bé amb diferents millores (22, 30), i també s'han desenvolupat altres mètodes, més ràpids i senzills (24, 31).

Malgrat les dificultats que la determinació de MPs a nivells tan baixos comporta, diferents autors han aconseguit identificar-les i quantificar-les en raïms, mostos i vins de Cabernet

sauvignon, Sauvignon blanc, Merlot noir, Cabernet franc, Sémillon i Xynomavro, entre d'altres (21-25). El present treball és una aportació al desenvolupament d'una metodologia analítica fiable, ràpida, senzilla, econòmica i fàcil d'implementar en un laboratori enològic, per a l'anàlisi de MPs en mostos i vins.

La possibilitat de conèixer amb precisió els continguts de MPs en raïm, most i vi, i poder fer-ne un seguiment durant el procés de maduració del raïm i d'elaboració del vi és d'un gran interès per als productors. En efecte, aquesta informació els podria permetre ajustar la poda, l'exposició del raïm al sol, el nivell de premsat, el temps de maceració i fins i tot el cupatge dels vins per tal d'obtenir un producte final de la màxima qualitat.

L'objectiu fonamental del treball que aquí es presenta ha estat el desenvolupament d'un mètode basat en la cromatografia de gasos amb detector de nitrògen-fòsfor per tal de poder quantificar les 3-alquil-2-metoxipirazines d'interès enològic en mostos i en vins. Una vegada establert aquest mètode, s'ha fet un seguiment dels nivells d'aquests compostos durant la maduració del raïm i l'elaboració del vi. Finalment, s'ha estudiat la possible influència de certes condicions de creixement i maduració del raïm en els continguts de MPs en raïms i vins: exposició a la llum solar, irrigació, poda i conducció de la vinya, i densitat de plantació.

La tècnica de la microextracció en fase sòlida de l'espai de cap (HS-SPME) es basa en l'ús d'una fibra de sílice recoberta d'un polímer, la qual s'exposa a l'espai de cap de la mostra a fi d'extreure i concentrar els analits. Aquesta tècnica té una gran capacitat de concentració, de manera que proporciona molta sensibilitat en la determinació (32, 33). També és relativament selectiva, ja que només absorbeix els compostos volàtils i, en funció de les característiques del polímer emprat i de les condicions del mètode, pot permetre d'absorbir-ne més els uns que els altres. Degut al seu baix cost, rapidesa i senzillesa, aquesta tècnica ha despertat l'interès de molts investigadors i es troba actualment consolidada i en procés de desenvolupament de noves

fibres i sistemes d'extracció. De fet, ja s'ha aplicat a la determinació de compostos volàtils d'aliments i begudes (32) i particularment a l'anàlisi de les substàncies aromàtiques del vi (34-38). Degut als excel·lents resultats de sensibilitat i selectivitat que proporciona, la tècnica de HS-SPME ha tingut un paper protagonista al present treball.

Aquesta memòria, dividida en cinc parts, s'ha estructurat de manera que s'inclouen els articles derivats de l'experimentació realitzada precedits d'una àmplia discussió dels principis, els processos i els estudis preliminars que han donat lloc als resultats finals.

Al present capítol s'inclou l'explicació de com es va originar la idea de treballar en aquest camp específic de coneixement, el seu interès per a la societat i en particular per a l'enologia.

La presència de MPs en mostos i vins i la seva influència en l'aroma i la qualitat del vi es discuteix al segon capítol. Hi ha una introducció a les pirazines, la seva estructura i propietats químiques i la seva presència a la natura. També hi ha una discussió de les propietats sensorials de les MPs, la seva presència en raïms, mostos i vins, i el seu efecte en l'aroma i la qualitat del vi. Els factors vitícoles i enològics que poden afectar-ne les concentracions al producte final també es comenten. Finalment, hi ha una revisió bibliogràfica sobre tots aquests temes.

El tercer capítol es concentra en l'anàlisi de les MPs en raïms, mostos i vins. Inclou una discussió general sobre les diferents tècniques que s'han emprat en la part experimental. Finalment, hi ha una revisió bibliogràfica sobre la literatura referent als diferents mètodes analítics per a l'anàlisi de MPs en raïms, mostos i vins.

La part experimental s'ha realitzat íntegrament al Laboratori d'Instrumentació Analítica de la Facultat d'Enologia de Tarragona de la Universitat Rovira i Virgili. Aquesta part és resumida als capítols quart i cinquè.

El desenvolupament de mètodes per a la determinació de MPs en mostos i vins es resumeix al capítol quart, el qual inclou un resum dels experiments preliminars que s'han realitzat i que han constituït la base dels mètodes definitius desenvolupats. En aquesta part s'han explorat diferents tècniques per a la concentració i aïllament de MPs en vins, des de la simple extracció líquid-líquid fins a les tècniques més innovadores de microextracció en fase sòlida de l'espai de cap (HS-SPME), i inclou la destil·lació i l'extracció en fase sòlida, així com diferents combinacions d'aquestes tècniques. La tècnica de HS-SPME ha permès desenvolupar dos mètodes per a la determinació de MPs en mostos i en vins, els quals també són recollits en aquest capítol.

Els mètodes prèviament desenvolupats s'han emprat en la determinació dels continguts de MPs en mostos i vins experimentals i per a fer el seguiment de la seva evolució durant el procés de maduració del raïm i d'elaboració del vi. També s'ha dut a terme un estudi sobre la influència de diferents factors vitícoles en l'evolució dels continguts de les MPs durant aquest procés. Tots els resultats obtinguts són resumits al cinquè capítol. Els diferents factors que poden afectar la maduració del raïm es comenten també en aquest capítol. I es presenten els resultats obtinguts en l'estudi de com l'exposició a la llum del sol, la poda i conducció de la vinya, la densitat de plantació i la irrigació poden afectar als continguts de MPs en mostos i vins.

Finalment es presenten les principals conclusions d'aquest treball i algunes recomanacions per a possibles futures línies de recerca. En efecte, com en tots els treballs d'investigació, els resultats recollits en aquesta memòria condueixen al plantejament de moltes noves qüestions i nous camps per explorar, els quals poden ser de l'interès de futurs investigadors.

Bibliografia

1. Bertrand, A.; Guedes de Pinho, P.; Anocibar Beloqui, A. Les constituants organiques majoritaires du vin, les constituants volatils: teneurs trouvées, exemples d'analyses. *Feuillets verds OIV*. **1994**, FV971 2129/170294.
2. Étievant, P. X. *Wine*. Volatile compounds in foods and Beverages, Maarse H. Ed.. Marcel Dekker Inc. New Cork. **1991**, 483-546.
3. Allen, M. S. Commercial support for methoxypyrazine flavour research. *Austr. Grapegr. Winem.* **1994**, 366, 22-23.
4. Kotseridis, Y.; Razungles, A.; Bertrand, A.; Baumes, R. Differentiation of the Aromas of Merlot and Cabernet Sauvignon Wines Using Sensory and Instrumental Analysis. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 5383-5388.
5. Slingsby, R. W.; Kepner, R. E.; Muller, C. J.; Webb, A. D. Some volatile components of *Vitis vinifera* variety Cabernet sauvignon wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **1980**, 31, 360-363.
6. Wolpert, J.A.; Kasimatis, A.N.; Verdegaal, P.S. Viticultural Performance of Seven Cabernet Sauvignon Clones in the Northern San Joaquin valley, California. *Am. J. Enol. Vitic.* **1995**, 46, 437-441.
7. Morin, E.C., C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. **1888**, 106, 360.
8. Takken, H. J.; van der Linde, L. M.; Boelens, M.; van Dort, J. M. Olfactive Properties of a Number of Polysubstituted Pyrazines. *J. Agric. Food Chem.* **1975**, 23, 638-642.
9. Maga, J. A. Pyrazine update. *Food Rev. Int.* **1992**, 8, 479-558.
10. Moore, B. P.; Brown, W. V. Identification of warming odour components, bitter principles and antifeedants in an aposematic beetle: *Metriorrhynchus rhipidus* (Coleoptera: Lycidae). *Insect Biochem.* **1981**, 11, 493-499.
11. Rothschild, M.; Moore, B. P.; Brown, W. V. Pyrazines as warming odour components in the Monarch butterfly, *Danaus plexippus*, and in moths of the genera *Zygaena* and *Amata* (Lepidoptera). *Biol. J. Linnean Soc.* **1984**, 23, 375-380.
12. Leete, E.; Bjorklund, J. A.; Reineccius, G. A.; Cheng, T. B. *Biosynthesis of 3-Isopropyl-2-methoxypyrazine and other alkylopyrazines: widely distributed flavour compounds*. Bioformation of flavours, Patterson, R.L.S., Charlwood, B. V., MacLeod, G. and Williams, A. A, Eds.; Royal Society of Chemistry, Cambridge, U. K, **1992**, 75-95.
13. Cheng, T.B.; Reineccius, G. A.; Bjorklund, J. A.; Leete, E. Biosynthesis of 2-Methoxy-3-isopropylpyrazine in *Pseudomonas perolens*. *J. Agric. Food Chem.* **1991**, 39, 1009-1012.
14. Gallois, A.; Kergomard, A.; Adda, J. Study of the Biosynthesis of 3-Isopropyl-2-Methoxypyrazine Produced by *Pseudomonas taetrolens*. *Food Chem.* **1988**, 28, 299-309.
15. McIver, R. C.; Reineccius, G. A. Synthesis of 2-Methoxy-3-Alkylpyrazines by *Pseudomonas perolens*. Biogeneration of Aromas, Parliament, T.H.; Croteau, R. Eds. *ACS Symposium Series* 317, Washington, DC, **1986**, 266-274.
16. BATTERY, R. G.; Seifert, R. M.; Guadagni, D. G.; Ling, L. C. Characterization of Some Volatile Constituents of Bell Peppers. *J. Agr. Food Chem.* **1969**, 17, 1322-1327.
17. BATTERY, R. G.; Seifert, R.M.; Lundin, R. E.; Guadagni, D. G.; Ling, L. C. Characterisation of an important aroma component of bell peppers. *Chem. Ind.* **1969**, 4, 490-491.
18. Bayonove, C.; Cordonnier, P.; Dubois, P. Étude d'une fraction caractéristique de l'arôme du raisin de la variété Cabernet sauvignon; mise en évidence de la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine. *C.R. Acad. Sc. Paris. Série D.* **1975**, 281, 75-78.
19. Murray, K. E.; Shipton, J.; Whitfield, F. B. 2-Methoxypyrazines and the flavour of green peas (*Pisum sativum*). *Chem. Ind.* **1970**, 7, 897-898.
20. Maga, J. A. Sensory and stability properties of added methoxypyrazines to model and authentic wines. In *Flavours and Off-Flavours*, Proceedings of the 6th International Flavor Conference; Charalambous, G. Elsevier, Amsterdam, **1990**, 61-70.
21. Lacey, M. J.; Allen, M. S.; Harris, R. L. N.; Brown, W. V. Methoxypyrazines in Sauvignon blanc Grapes and Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **1991**, 42, 109-112.
22. Roujou-de-Boubée, D.; Leeuwen, C. Van; Dubordieu, D. Organoleptic impact of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine on Red Bordeaux and Loire wines. Effect of environmental conditions on concentrations in grapes during ripening. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 4830-4834.
23. Allen, M. S.; Lacey, M. J.; Boyd, S. Determination of Methoxypyrazines in Red Wines by Stable Isotope Dilution Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **1994**, 42, 1734-1738.
24. Kotseridis, Y.; Baumes, R. L.; Bertrand, A.; Skouroumounis, G. K. Quantitative determination of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *J. Chromatogr. A.* **1999**, 841, 229-237.
25. Hashizume, K.; Samuta, T. Grape maturity and light exposure affect berry methoxypyrazine concentration. *Am. J. Enol. Vitic.* **1999**, 50, 194-198.
26. Roujou-de-Boubée, D. The 'plant' aroma characteristic of wines. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* **1999**, 33, 145-146.

27. Augustyn, O. P. H.; Rapp, A.; Wyk, J. Some Volatile Aroma Components of *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc *S. Afr. J. Enol. Vitic.* **1982**, *3*, 53-60.
28. Heymann, H.; Noble, A. C.; Boulton, R. B. Analysis of Methoxypyrazines in Wines. 1. Development of a Quantitative Procedure. *J. Agric. Food Chem.* **1986**, *34*, 268-271.
29. Harris, R. L. N.; Lacey, M. J.; Brown, W. V.; Allen, M. S. Determination of 2-methoxy-3-alkylpyrazines in wine by gas chromatography / mass spectrometry. *Vitis.* **1987**, *26*, 201-207.
30. Hashizume, K.; Kida, S.; Samuta, T. Effect of steam treatment of grape cluster stems on the methoxypyrazine, phenolic, acid, and mineral content in red wines fermented with stems. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 4382-4386.
31. Kotseridis, Y.; Anocibar, A.; Bertrand, A.; Doazan, J. P. An Analytical Method for Studying the Volatile Compounds of Merlot noir Clone Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **1998**, *49*, 44-48.
32. Kataoka, H.; Lord, H. L.; Pawliszym, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *J. Chromatogr. A.* **2000**, *880*, 35-62.
33. Prosen, H.; Zupancic-Kralj, L. Solid-phase microextraction. *Trends Anal. Chem.* **1999**, *18*, 272-282.
34. De la Calle, D.; Reichenbaecher, M.; Danzer, K.; Hurlbeck, C.; Baertzsch, C.; Feller, K. H.. *High Resolut. Chromatogr.* **1998**, *21*, 373-377.
35. Mestres, M.; Busto, O.; Guasch, J. Headspace solid-phase microextraction analysis of volatile sulphides and disulphides in wine aroma. *J. Chromatogr. A.* **1998**, *808*, 211-218.
36. Mestres, M.; Sala, C.; Martí, M. P.; Busto, O.; Guasch, J. Headspace solid-phase microextraction of sulphides and disulphides using carboxen-polydimethylsiloxane fibers in the analysis of wine aroma. *J. Chromatogr. A.* **1999**, *835*, 137-144.
37. Mestres, M.; Martí, M. P.; Busto, O.; Guasch, J. Simultaneous analysis of thiols, sulphides and disulphides in wine aroma by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography. *J. Chromatogr. A.* **1999**, *849*, 293-297.
38. Mestres, M.; Martí, M. P.; Busto, O.; Guasch, J. Analysis of low-volatility organic sulphur compounds in wines by solid-phase microextraction and gas chromatography. *J. Chromatogr. A.* **2000**, *881*, 583-590.