



EFFICACIA DI ALCUNI TANNINI DI UVA NELL'ESALTAZIONE DELLA NOTA FRUTTATO TROPICALE AGRUMATA DEI BIANCHI

I cosiddetti "tioli varietali" liberi, dotati di bassissime soglie organolettiche, hanno un significativo ruolo nella estrinsecazione di aromi "sauvignoneggianti" da fruttato esotico, pompelmo e passion fruit. La loro presenza come precursori in tannini d'uva, trovata per la prima volta dai ricercatori della Fondazione Mach, può essere adeguatamente sfruttata in vinificazione - congiuntamente ad ulteriori opzioni enologiche - per dirigere l'aroma di vini anche non necessariamente Sauvignon.



Di
Tomás Román
Daniele Zatelli
Loris Tonidandel
Sergio Moser
Roberto Larcher
Giorgio Nicolini*

Chimica Vitenologica & Agroalimentare
Centro Trasferimento Tecnologico
Fondazione E. Mach, San Michele all'Adige

(Da sinistra nella foto)

* giorgio.nicolini@fmach.it

INTRODUZIONE

■ I cosiddetti "tioli varietali" 3-mercaptoesan-1-olo (3MH), 3-mercaptoesil acetato (3MHA) e 4-mercapto-4-metil-pentan-2-one (4MMP) riportati in **Fig. 1** costituiscono un'importante classe di composti aromatici presenti nelle uve e/o nei vini ottenuti da diverse cultivar (King 2010; Larcher *et al.* 2013a). 3MH e 4MMP sono

presenti nell'uva come precursori non volatili coniugati principalmente a cisteina (Cys) o glutatione (GSH); in forma libera si ritrovano nei vini a seguito del rilascio durante la fermentazione alcolica dovuto all'azione di una beta-lipasi presente in alcuni lieviti e in alcuni preparati enzimatici e/o a seguito della coniugazione di H₂S con composti alfa-beta insaturi, ad esempio (E)-2-esenale e il mesetil ossido. L'acetato

di mercaptoesile (3MHA) si forma invece per normale acetilazione del 3MH da parte di lieviti di fermentazione come avviene per tutti gli acetati di alcoli superiori, fra i composti maggiormente responsabili delle note fruttate dei vini. In ogni caso, la conversione dalle forme legate note alle forme libere è comunque limitata a qualche unità percentuale (Roland *et al.* 2011a). I tioli varietali, nella loro forma libera



DOCUMENTO TECNICO

hanno soglie sensoriali estremamente basse - dell'ordine di qualche decina di ng/L per il 3MH, di qualche ng/L per il 3MHA e frazioni di ng/L per il 4MMP - e contribuiscono in modo fondamentale alle note fruttato-agrumate, leggermente verdi e "tropicali", da pompelmo, da frutto della passione e, il 4MMP in particolare, da "pipi di gatto" che sono state ritrovate in vari vini per lo più bianchi e rosati (King 2010; Roland *et al.* 2011b).

■ Si ritiene che la biogenesi dei precursori del 3MH veda coinvolte l'attività lipossigenasica di scissione dell'acido linolenico, tri-insaturo a C₁₈, a (E)-2-esenale e la successiva coniugazione di questa aldeide con il glutatione ridotto (GSH) catalizzata dalla S-glutationil transferasi. Tale meccanismo è stato proposto per varie piante e organismi (Fedrizzi *et al.* 2012), ma si deve confrontare con gli altri biochimismi nei quali è coinvolto il GSH. In ogni caso, la recente osservazione (Larcher *et al.* 2013b) della presenza in mosto d'uva dell'aldeide intermedia glutationil-3-mercaptoesanale ha avvalorato il percorso biosintetico dei precursori sopra citato (Fig. 2).

L'EFFETTO DELLA GESTIONE AGRONOMICA

■ Vari studi sono stati rivolti ad individuare l'effetto delle diverse modalità di gestione del vigneto e della vinificazione sul livello dei tioli volatili. Sul piano viticolo-agronomico si è osservato, ad esempio, come trattamenti fogliari di concimazione azotata effettuati all'allegagione o all'invaiaitura siano in grado di incrementare significativamente - specialmente se in associazione a zolfo - la presenza dei precursori o delle forme libere, determinando nei vini incrementi di queste ultime maggiori di quelli ottenibili con aggiunte di sali ammoniacali ai mosti.

■ È stato osservato inoltre come possano esistere differenze varietali nei contenuti di precursori - ad esempio, tra Sauvignon Blanc, Gewürztraminer e Riesling (Roland *et al.* 2010) o tra Sauvignon Blanc e Mueller-Thurgau (Larcher *et al.* 2013a) - e come uve raccolte in stadi di maturazione successivi possano determinare nei vini contenuti crescenti di tioli varietali benché i dati disponibili siano, per quanto riguarda l'evoluzione dei precursori in maturazione, contrastanti non solo relativamente

Fig. 1 - Forme libere dei tre "tioli varietali" principali

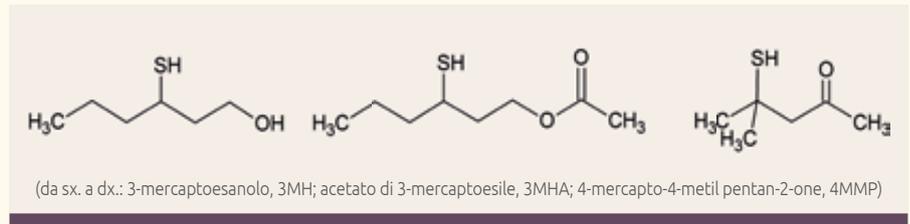
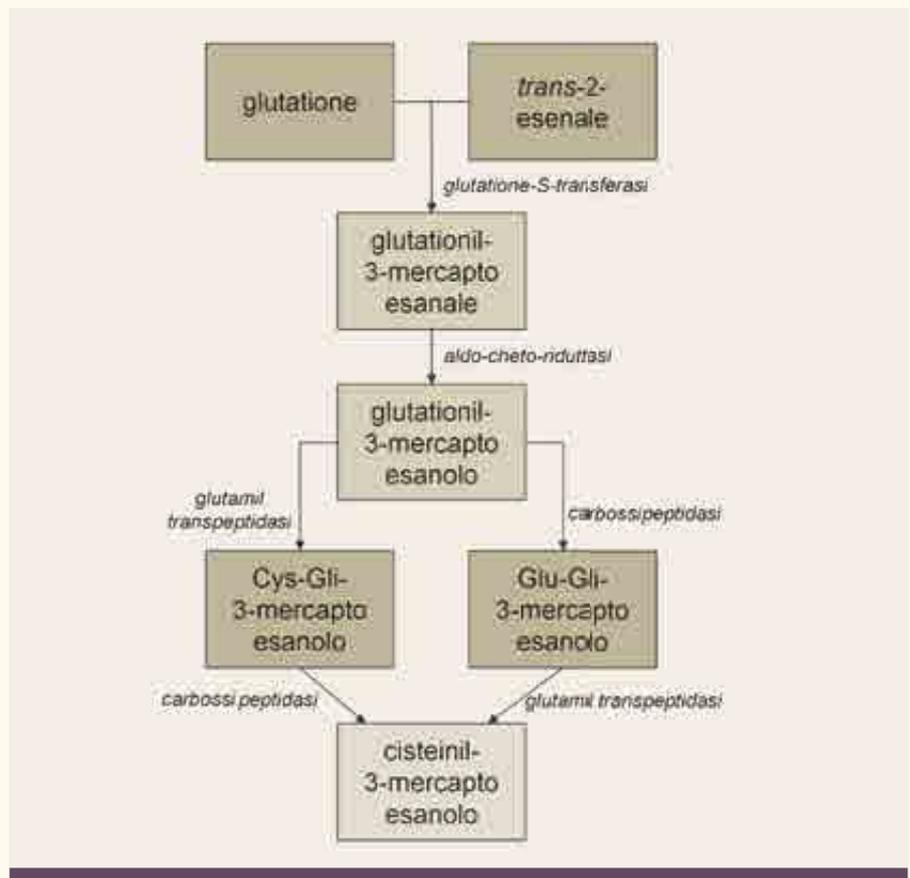


Fig. 2 - Biosintesi dei precursori del 3-mercaptoesanolo



al comportamento delle diverse cultivar ma anche all'interno della stessa varietà (Roland *et al.* 2011a).

L'EFFETTO DELLA VINIFICAZIONE

■ Altri studi hanno cercato di approfondire il ruolo delle tecniche e procedure più prettamente enologiche nella formazione dei precursori e dei principali tioli varietali liberi. Come riassumeva recentemente Zatelli (2014), a questo riguardo si è trovato, ad esempio, che:

- i precursori del 3MH crescono con la durata della macerazione prefermentativa e sono a concentrazioni più elevate nelle frazioni di mosto ottenute alle maggiori pressioni di esercizio (Mattivi *et al.* 2012); peraltro, non necessariamente così avviene per le corrispondenti forme libere derivate o formatesi (3MH e 3MHA) nei vini, anche rispetto a vini ottenuti da mosti di sgrondo.
- La raccolta a macchina, dove si verifica un esteso contatto ossidativo con le bucce, o una pressione superiore durante la pressatura dell'uva, potrebbero influenzare - come sug-



geriscono vari autori - la sintesi de novo dei precursori tiolici nei mosti (senza peraltro tradursi in incrementati contenuti dei tioli liberi nei corrispondenti vini).

- La macerazione prefermentativa in fase ossidativa aumenta significativamente il contenuto del precursore glutationilato del 3-mercapoesanolo (GSH-3MH) in Müller-Thurgau (Larcher *et al.* 2013a).

- Catechina e quercetina tendono a sopprimere la percezione del 3MH nel vino mentre l'acido caffeico tende a esaltarne la percezione.

- Esiste un effetto marcato sia del ceppo di lievito commerciale che della temperatura di fermentazione nella formazione dei tioli varietali liberi.

- La produzione dei tioli volatili avviene principalmente nella prima metà della fermentazione.

- Alcuni lieviti tendono a favorire la formazione del 3MH o quella del 4MMP; possono inoltre mantenere elevato o, viceversa, far calare rapidamente a fine fermentazione il contenuto dei tioli varietali liberi prodotti.

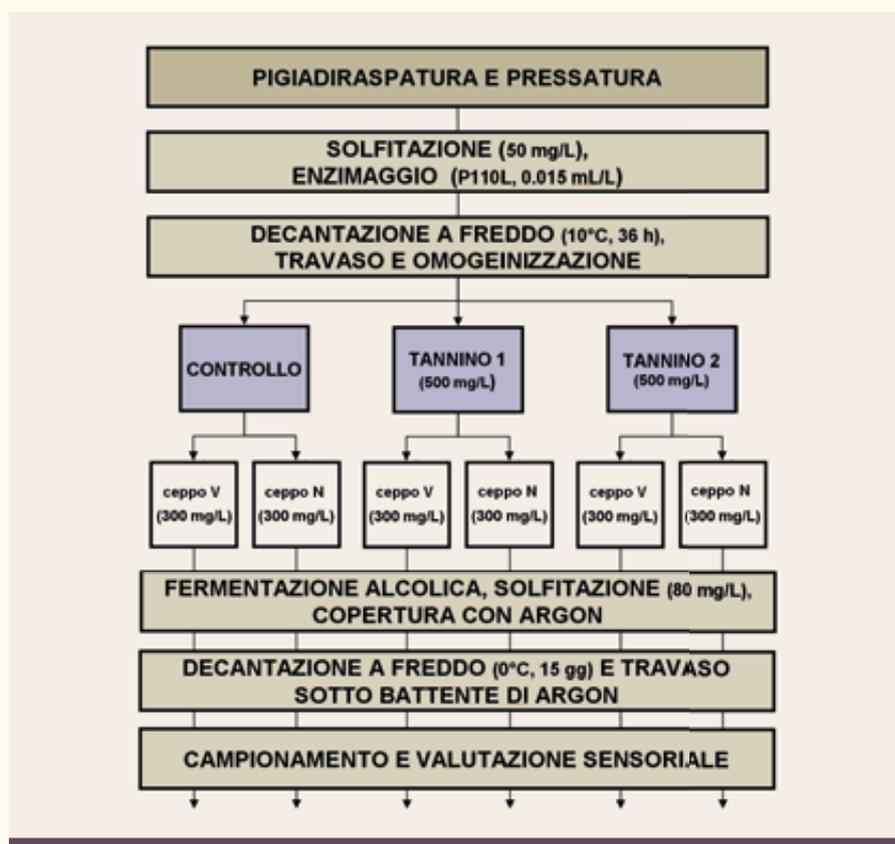
- La sosta "sur lie" favorisce il mantenimento di maggiori contenuti di 3MH e 3MHA rispetto alla realizzazione di travasi.

- L'evoluzione post-fermentativa dei tioli varietali volatili è difficilmente prevedibile nei primi mesi di conservazione dei vini, essendo in relazione ai contenuti di altre molecole che giocano importanti ruoli nei meccanismi di protezione antiossidante quali gli esteri idrossicinnamiltartarici e il glutatione; peraltro, approcci di pressatura e successiva conservazione in iper-riduzione sembrano favorire la crescita dei contenuti di 3MH e 3MHA dopo un paio di mesi di conservazione del vino (Mattivi *et al.* 2012).

- Il tipo di tappatura applicato alla bottiglia condiziona significativamente il mantenimento dei tioli varietali liberi.

- La presenza di rame residuale sulle uve e in ogni fase del processo di trasformazione in vino è un fattore deleterio per la formazione e il mantenimento dei tioli varietali volatili. In tal senso, le strategie atte a minimizzare la presenza di Cu nei mosti e nei vini - es. lavaggi delle uve (Larcher *et al.* 2010) o chiarifiche con polivinilimidazolo (Mattivi *et al.* 2000; Nicolini *et al.* 2004) - potrebbero essere particolarmente interessanti, nel caso del polivinilimidazolo anche per la sua parallela capacità di limitare le catechine deprimenti la percezione del 3MH.

Fig. 3 - Protocollo di vinificazione



■ Tuttavia, non è stata ancora individuata una relazione stretta, generale e del tutto soddisfacente che leghi i precursori alle pratiche agronomiche ed enologiche e all'aroma libero.

MATERIALI E METODI

Studio dell'effetto del tannino sull'aroma tiolico

■ A partire da uve Sauvignon Blanc e Traminer aromatico (3 diversi lotti per ciascuna varietà), sono state realizzate 36 microvinificazioni aggiungendo, separatamente, 500 mg/L di 2 tannini commerciali d'uva a diverso contenuto di precursori; il controllo era rappresentato dalle vinificazioni senza aggiunte di tannino (Fig. 3). Il tannino L conteneva 0.3 mg/kg di GSH-3MH e 0.1 mg/kg di Cys-3MH, mentre il tannino H era decisamente più ricco di precur-

sori, con 162 mg/kg di GSH-3MH e 125 mg/kg di Cys-3MH. Le fermentazioni sono state condotte a 18-20 °C utilizzando 2 lieviti (N, L) produttori di tioli varietali poiché dotati della attività liasica di liberazione dai precursori cisteinilati e glutationilati.

Studio dell'effetto del momento dell'aggiunta

■ Limitatamente ai soli vini di controllo ottenuti dai 3 lotti di uve Sauvignon Blanc fermentando con uno solo dei lieviti, quando il livello di zucchero residuo era inferiore ai 2-3 g/L si è provveduto a risospingere la feccia e a frazionare in due il vino, operando in atmosfera inerte. In una delle 2 aliquote è stato aggiunto il tannino H a concentrazione di 500 mg/L. Si è poi lasciata completare la fermentazione alcolica. In fase di conservazione ciascun vino è stato sottoposto ad un travaso di affinamento in atmosfera inerte di Argon, 15 giorni dopo il travaso di fine alcolica. L'analisi sensoriale e chimica è stata realizzata 4 mesi dopo la fine



DOCUMENTO TECNICO

della fermentazione su vini conservati fino a quel momento sotto Argon in cella frigo a temperatura tra 0°C e 4°C.

Determinazioni analitiche

Le determinazioni analitiche della composizione chimica di base dei mosti e dei vini sono state realizzate con uno spettrometro operante in FTIR mentre la misura dei precursori del 3MH nei mosti e nel tannino è stata realizzata per LC-MS/MS sulla base delle condizioni sperimentali riportate in Larcher *et al.* (2013a,b; 2014).

Determinazioni sensoriali ed elaborazioni statistiche

La valutazione sensoriale dei vini è stata realizzata per sola olfazione diretta, applicando schede non strutturate per i giudizi di intensità olfattiva e di preferenza, e test di differenza a coppie. Le elaborazioni statistiche sono state realizzate con STATISTICA v. 8.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA), con le procedure di volta in volta dichiarate mentre per i test di differenza sono state utilizzate tabelle e formule riprese da Roessler *et al.* (1978).

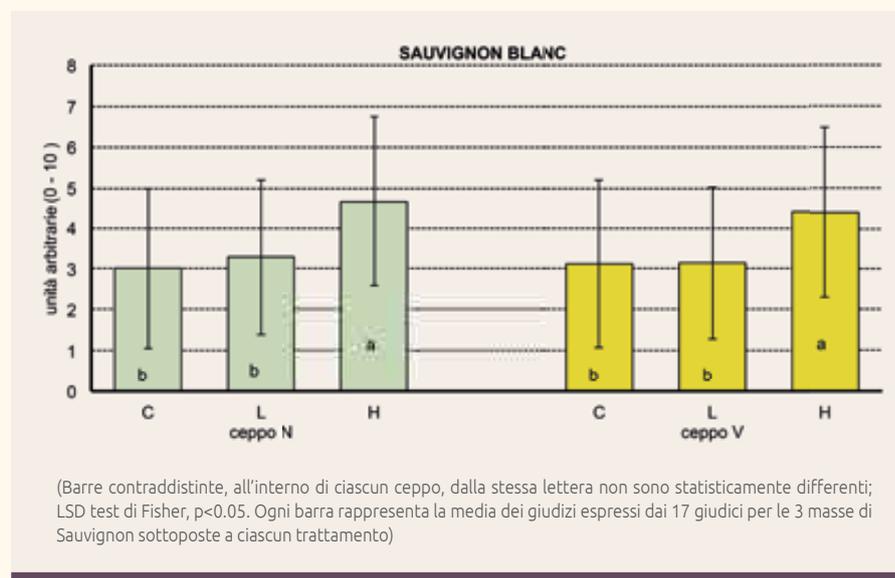
RISULTATI E DISCUSSIONE

Nel piano sperimentale sono stati utilizzati 2 tannini di origine botanica uguale ma dalla composizione in precursori del 3MH completamente differente; il tannino L ne era praticamente privo mentre il tannino H ne era fortemente dotato. La scelta di utilizzare i due tannini è stata motivata dal tentativo di “ripulire” il piano sperimentale dall’effetto antiossidante intrinseco nel tannino stesso; effetto che già di per sé potrebbe determinare da una parte la formazione di interferenti note olfattive “ridotte” e dall’altra il mantenimento di un ambiente “protetto” più favorevole al 4MMP, responsabile quest’ultimo di sensazioni per certi versi simili a quelle da noi ricercate - benché più “verdi” - ma i cui precursori cisteinilati e/o glutattonilati erano del tutto assenti in ambedue i tannini utilizzati.

Tab. 1 - Precursori dei tioli varietali volatili misurati nei mosti testimone (C) e in quelli addizionati di tannini a basso (L) o alto (H) contenuto di precursori

Cultivar	Trattamento	GSH-3MH (µg/L)		Cys-3MH (µg/L)		Cys-4MMP (area)	
		media (n=3)	dev.st	media (n=3)	dev.st	media (n=3)	dev.st
Sauvignon Blanc	C	102,9	15,7	27,5	0,6	1582	1133
	L	101,4	16,2	27,5	0,5	1528	1046
	H	151,1	17,3	96,1	4,0	1517	1167
Traminer	C	82,7	26,4	13,1	2,4	397	38
	L	83,7	27,5	13,1	1,3	397	17
	H	140,2	31,4	78,4	3,9	390	41

Fig. 4 - Intensità (media ± dev.st; n=51) del descrittore “aroma fruttato, esotico, tipo Sauvignon” in vini Sauvignon Blanc prodotti con 2 ceppi di lievito (N e V) a partire da mosti addizionati di tannino a basso (L) o alto (H) contenuto di precursori rispetto al controllo (C)



I contenuti dei precursori raggiunti a seguito dell’aggiunta dei tannini sono riportati nella Tab. 1. Questa mostra chiaramente l’efficacia delle aggiunte nel non incidere (con il tannino L) o nell’incrementare (col tannino H) i precursori del 3MH - di 50-60 µg/L il GSH-3MH e di 60-70 µg/L il Cys-3MH - senza modificare quelli del 4MMP. I dati relativi ai mosti testimone (C), mostrano il Traminer a contenuti di precursori sia del 3MH che del 4MMP minori rispetto al Sauvignon.

Effetto sull’aroma del Sauvignon

Un primo gruppo di 17 degustatori - esperti nell’uso dei test nonché nel riconoscimento e classificazione dei tioli - è stato utilizzato per valutare, nei vini Sauvignon Blanc, l’intensità di note olfattive riconducibili al 3MH e al 3MHA e definibili come “fruttato esotico, tipo Sauvignon”. L’analisi sensoriale è stata effettuata per esclusiva olfazione diretta.



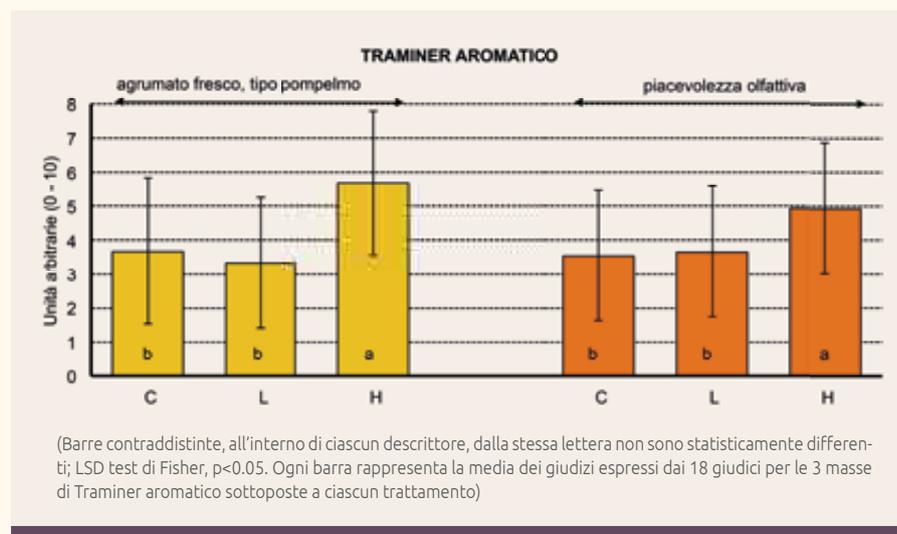
■ Il test di classificazione con scheda non strutturata delle 6 terne di vini presentati ai giudici - in ognuna delle quali vi era la presenza del vino di controllo (C) ottenuto dal mosto non addizionato e dei vini ottenuti dall'aggiunta in fermentazione di tannino a basso (L) o alto (H) contenuto di precursori - ha dato i risultati riportati in **Fig. 4**. Si sono trovate differenze significative tra il trattamento col tannino H e il trattamento L per ambedue i ceppi, con valori medi maggiori per il trattamento H, e nessuna differenza tra il controllo C ed L.

Effetto sull'aroma e la piacevolezza del Traminer

■ In un'altra seduta e con un panel completamente diverso - costituito da 18 enologi produttori di Traminer aromatico ma non preventivamente istruiti ad hoc e valutati rispetto alla capacità di riconoscimento specifico dei tioli varietali - è stato valutato l'effetto sui vini Traminer del trattamento con i tannini. Una seduta precedente aveva peraltro individuato come il descrittore "agrumato fresco, tipo pompelmo" fosse quello che meglio evocava le sensazioni legate all'interazione di limitate concentrazioni di tioli liberi con la ricchissima componente terpenica del Traminer. Conseguentemente, si è chiesto ai giudici di esprimersi rispetto all'intensità di questa nota. In un'ulteriore e separata seduta si è poi chiesto di esprimere un giudizio di piacevolezza olfattiva che tuttavia non fosse disgiunto dalla tipicità varietale. Tali approcci sensoriali sono stati applicati limitatamente ai fermentati con il ceppo N.

■ La **Fig. 5** conferma - anche nel caso del Traminer aromatico e pur con un diverso panel - come il trattamento H determini, rispetto al controllo C e al trattamento L, l'incremento delle sensazioni agrumate riconducibili ai tioli. Come già nel caso dei Sauvignon Blanc, non si osservano differenze legate all'uso del tannino a bassi contenuti di precursori rispetto al controllo. Il giudizio di piacevolezza olfattiva - inteso comunque nel rispetto della tipicità varietale - è sostanzialmente coerente con il giudizio dato per l'intensità "tiolica" che, peraltro, nessuno dei giudici ha commentato essere eccessiva. Il panel di enologi ha ritenuto quindi che tale sensazione, tecnologicamente gestibile, possa amalgamarsi positivamente - apportando complessità - con le altre note dei

Fig. 5 - Intensità (media \pm dev.st; n=54) dei descrittori "agrumato fresco, tipo pompelmo" e "piacevolezza olfattiva" percepita da 18 enologi in vini Traminer aromatico prodotti con il ceppo di lievito N a partire da mosti addizionati di tannino a basso (L) o a alto contenuto di precursori (H) rispetto al controllo (C)



vini Traminer aromatico, senza prevalere né determinare negativi scostamenti dalla tipicità.

Effetto sulla piacevolezza del Sauvignon Blanc

■ Lo stesso panel utilizzato per la valutazione dei Traminer è stato utilizzato anche per esprimere un giudizio di piacevolezza olfattiva relativamente ai vini Sauvignon prodotti con il ceppo N.

■ Le risposte circa la piacevolezza in **Fig. 6** non parallelizzano con il giudizio di intensità dell'aroma fruttato esotico "tipo Sauvignon" dato dal primo panel per gli stessi vini. Ciò peraltro non stupisce in relazione alla complessità e varietà delle sensazioni olfattive che intervengono in un giudizio di "piacevolezza" da coniugare all'interno dei limiti della tipicità varietale, dove anche aspetti di carenza o di eccesso di talune sensazioni vengono presi in considerazione. In effetti, una presenza di note di riduzione nei campioni L e di un eccesso di note riconducibili ai tioli nei campioni H è stata riportata tra le note da più di un degustatore.

Effetto del ceppo di lievito

■ L'effetto lievito è stato testato sottoponendo ai degustatori dei semplici test a coppie.

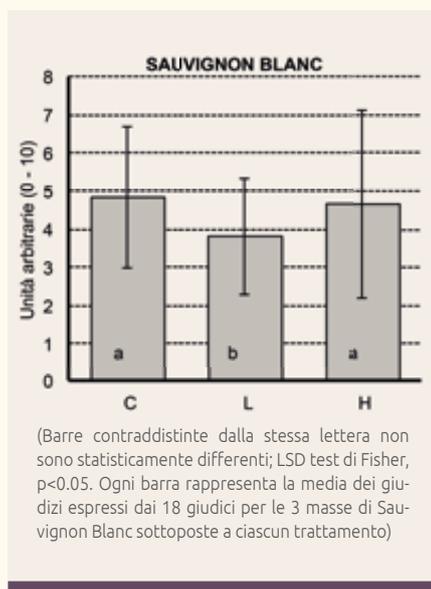
Richiedendo al primo panel la valutazione di quale campione nella coppia presentasse la maggiore intensità sensoriale del descrittore "aroma fruttato, esotico, tipo Sauvignon", sono state proposte le coppie N vs V ottenute a partire dai 3 lotti Sauvignon Blanc ottenuti con il solo tannino H ricco di precursori. Tra i due ceppi di lievito non è emersa alcuna differenza statisticamente significativa relativamente alla maggiore intensità della specifica nota aromatica richiesta. Peraltro, diversi giudici hanno annotato la forte presenza e potenziale interferenza di sentori da fenoli volatili nei vini ottenuti con il ceppo V rispetto all'N. La produzione di vinilfenoli da parte di tale ceppo era già stata analiticamente riscontrata in precedenti sperimentazioni (Guzzon *et al.* 2010, inf.pers.).

■ Un approccio analogo è stato applicato con il secondo panel che ha operato sul Traminer aromatico valutando sulla base del descrittore "agrumato fresco, tipo pompelmo". Solamente per uno dei tre lotti di uva di partenza, i vini prodotti hanno mostrato differenze significative tra i ceppi, con una maggiore intensità della nota prodotta dal ceppo N rispetto al V. Valgono anche nel caso dei Traminer le considerazioni fatte poco sopra circa i vinilfenoli. Tuttavia, i vini di questa varietà si caratterizzano spesso per una presenza quantitativa e sensorialmente non trascurabile



DOCUMENTO TECNICO

Fig. 6 - Intensità (media \pm dev.st; n=54) del descrittore "piacevolezza olfattiva" percepita in vini Sauvignon Blanc prodotti con il ceppo di lievito N a partire da mosti addizionati di tannino a basso (L) o a alto contenuto di precursori (H) rispetto al controllo (C)



rabile - ed entro certi limiti non sgradita - di 4-viniquaiacolo in particolare. L'uso di un lievito poco produttore di fenoli volatili come il ceppo N potrebbe aver favorito una maggior percezione della sensazione tiolica.

Effetto del momento dell'aggiunta del tannino

■ I 17 giudici del primo panel hanno anche valutato - mediante test a coppie e limitatamente ai Sauvignon Blanc prodotti con il ceppo N - l'effetto dell'aggiunta realizzata a fine fermentazione del tannino H ricco di precursori rispetto all'aggiunta effettuata all'inizio della fermentazione. Anche in questo caso i giudici si dovevano esprimere rispetto a quale campione nella coppia presentasse la maggiore intensità dell'aroma "fruttato, esotico, tipo Sauvignon".

L'intensità del descrittore è stata trovata significativamente maggiore ($p < 0.001$) quando le aggiunte di tannino sono state effettuate a inizio fermentazione; le aggiunte tardive evidentemente non consentono la liberazione del 3MH e/o la sua eventuale acetilazione in quantità sensorialmente percepibili.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

■ Il lavoro qui presentato, le cui conclusioni sono avvalorate anche dalla sostanziale concordanza dei giudizi espressi da 2 distinti panel di valutazione sensoriale:

- ha permesso di confermare come l'uso in fermentazione - in associazione con lieviti dotati di attività liasica nei confronti dei precursori cisteinilati e glutationilati del 3-mercaptoesanol - di un tannino ricco di tali precursori rispetto ad un tannino che ne sia privo possa effettivamente costituire uno strumento utile per incrementare l'intensità delle sensazioni da fruttato-esotico, agrumato tipo-pompelmo, "sauvignoneggianti". Questo come ragionevole conseguenza della liberazione del 3-mercaptoesanol e della sua successiva acetilazione;
- Ha permesso di osservare come, contrariamente a quanto avviene per aggiunte precoci, gli apporti tardivi in fase di fermentazione alcolica di tannini ricchi dei precursori citati non consentano la liberazione del 3-mercaptoesanol e/o la formazione del suo corrispondente acetato in quantità sensorialmente percepibili.
- Ha messo in evidenza che l'esaltazione della componente "tioli varietali", qualora eccessiva, non si traduce necessariamente in un incremento di piacevolezza complessiva dei vini. Può tuttavia rappresentare un fattore di significativo interesse tecnologico nell'ottica dei tagli.
- Ha permesso di verificare come le componenti olfattive agrumate favorite dall'apporto tecnologico provato in questo lavoro sembrano integrarsi positivamente anche con l'aroma del Traminer aromatico.

■ Gli aspetti più strettamente gustativi connessi all'uso delle alte dosi di tannino applicate nella presente sperimentazione non sono stati presi in considerazione in questo lavoro ma vanno naturalmente tenuti in conto prima di ogni eventuale applicazione su scala industriale; sapendo peraltro che su di essi si può intervenire in vino con diversi trattamenti chiarificanti.

RINGRAZIAMENTI

■ Si ringrazia Cavit S.C. per il supporto alla sperimentazione nonché gli enologi delle cantine ad essa associate e l'enologo Francesco Polastri per la disponibilità e la costante collaborazione. ■

BIBLIOGRAFIA

- Fedrizzi B., Guella G., Perenzoni D., Gasperotti M., Masuero D., Vrhovsek U., Mattivi F. (2012). Identification of intermediates involved in the biosynthetic pathway of 3-mercaptohexan-1-ol conjugates in yellow passion fruit (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*). *Phytochemistry* 77, 287-293.
- Guzzon R., Nicolini G., Nardin T., Larcher R., Malacarne M. (2010). Qualità microbiologica e prestazioni enologiche di starter per la fermentazione alcolica. *L'Enologo* 46(1/2), 87-92.
- King E.S. (2010). The modulation of Sauvignon Blanc wine aroma through control of primary fermentation. PhD Thesis, School of Agriculture, Food & Wine, The University of Adelaide, (AUS).
- Larcher R., Bertoldi D., Román T., Nicolini G. (2010). Lavado de la uva y eliminación de minerales en trazas y ultratrazas. *Atti VII Foro Mundial del Vino, Logrono*. ISBN: 978-84-8125-336-8, (Trabajo_11.pdf).
- Larcher R., Nicolini G., Tonidandel L., Román Villegas T., Malacarne M., Fedrizzi B. (2013a). Influence of oxygen availability during skin-contact maceration on 3-mercaptohexan-1-ol precursor formation in Mueller Thurgau and Sauvignon blanc grapes. *Aus. J. Grape Wine Res.* 19, 342-348.
- Larcher R., Tonidandel L., Nicolini G., Grando M.S., Moreno-Sanz P., Fedrizzi B. (2013b). First identification of S-3-gluthathionylhexanal in Sauvignon Blanc grapes using LCMS/MS experiments. In: *Proc. 3rd MS FOOD DAY 2013*, F. Biasioli (Ed.), Trento (I), pp. 103-104.
- Larcher R., Tonidandel L., Nicolini G., Fedrizzi B. (2013c). First evidence of the presence of S-cysteinylated and S-gluthathionylated precursors in tannins. *Food Chemistry* 141, 1196-1202.
- Larcher R., Tonidandel L., Román Villegas T., Nardin T., Fedrizzi B., Nicolini G. (2014). Pre-fermentation addition of grape tannin increases the varietal thiols content in wine. *Food Chemistry* (<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.149>).
- Mattivi F., Versini G., Nicolini G. (2000). Interesting side-effects of the use of a PVI-PVP copolymer for removing heavy metals in white and red wines on polyphenols and colour characteristics. *Die Wein-Wissenschaft* 55(2), 73-79.
- Mattivi F., Fedrizzi B., Zenato A., Tiefenthaler P., Tempesta S., Perenzoni D., Cantarella P., Simeoni F., Vrhovsek U. (2012). Development of reliable analytical tools for evaluating the influence of reductive winemaking on the quality of Lugana wines. *Analytica Chimica Acta* 732, 194-202.
- Nicolini G., Larcher R., Mattivi F. (2004). Experiments concerning metal depletion in must and wine by Divergan HMTM. *Mitteilungen Klosterneuburg* 54(1/2), 25-32.
- Roland A., Schneider R., Guernevé C.L., Razungles A., Cavelier, F. (2010). Identification and quantification by LC-MS/MS of a new precursor of 3-mercaptohexan-1-ol (3MH) using stable isotope dilution assay: elements for understanding the 3MH production in wine. *Food Chemistry* 121, 847-855.
- Roland A., Schneider R., Razungles A., Cavelier F. (2011a). Varietal thiols in wine: discovery, analysis and applications. *Chemical Reviews* 111, 7355-7376.
- Roland A., Schneider R., Charrier F., Cavelier F., Rossignol M., Razungles A. (2011b). Distribution of varietal thiol precursors in the skin and the pulp of Melon B. and Sauvignon Blanc grapes. *Food Chemistry* 125(1), 139-144.
- Roessler E.B., Pangborn R.M., Sidel J.L., Stone H. (1978). Expanded statistical tables for estimating significance in paired-preference, paired-difference, duo-trio and triangle tests. *Journal of Food Science* 43, 940-943, 947.
- Zatelli D. (2014). Esperienze 2013 di gestione enologica dei precursori dei "tioli varietali". Tesi Corso Laurea Interateneo Viticoltura & Enologia, San Michele all'Adige.