

TIOLI VOLATILI IN VINO DA UVE GRECHETTO (*VITIS VINIFERA* L.)

Martina CERRETI, Ilaria BENUCCI, Pasquale FERRANTI *, Marco ESTI

Dipartimento per la Innovazione nei sistemi Biologici, Agroalimentari e Forestali (DIBAF), Università degli Studi della Tuscia, Via S. Camillo De Lellis snc, 01100 Viterbo, Italia E-mail: esti@unitus.it

* Dipartimento di Scienza degli Alimenti, Università di Napoli Federico II, Parco Gussone, 80055 Portici (NA), Italia

Lavoro presentato all'8^a edizione di Enoforum, Arezzo, 7-9 Maggio 2013

INTRODUZIONE

I tioli volatili, sono importanti composti aromatici riscontrati in diversi alimenti e bevande, in particolar modo contribuiscono a formare l'aroma di alcune tipologie di vini rossi e bianchi in quanto caratterizzati da soglie di percezione estremamente basse, in alcuni casi nell'ordine di alcune parti per trilione (Mestres *et al.* 2000).

Sebbene nel vino la maggior parte dei tioli siano associati a odori sgradevoli (ad es. etantiolo, idrogeno solforato) alcuni conferiscono fragranze piacevoli che ricordano il bosso e la frutta tropicale (Mestres *et al.* 2000; Swiegers e Pretorius 2007).

È ormai noto che le caratteristiche organolettiche distintive di vini ottenuti da *V. vinifera* L. var. Sauvignon blanc sono dovute principalmente a tre tioli volatili: 4-mercapto-4-metilpentan-2-one (4MMP), il 3-mercaptoesan-1-olo (3MH) e il 3-mercaptoesil acetato (3MHA) (Tominaga *et al.* 1996, 1998a), identificati, inoltre, a diverse concentrazioni anche in vini ottenuti da *V. vinifera* L. var. Riesling, Gewurztraminer (Tominaga *et al.* 2000), Cabernet Sauvignon, Merlot (Murat *et al.* 2001; Bouchiloux *et al.* 1998) e Semillon (Tominaga *et al.* 2006).

La prima molecola, scoperta come composto caratteristico dell'aroma di Sauvignon Blanc, è il 4-mercapto-4-metilpentan-2-one (Darriet 1993, Darriet *et al.* 1995), caratterizzato da uno spiccato odore di bosso e di ginestra e ad alte concentrazioni persino di urina di gatto. In vino è olfattivamente molto attivo, in quanto la sua soglia di percezione è di 0,8 ng l⁻¹ (in soluzione idroalcolica al 12%) e la sua concentrazione nel Sauvignon può raggiungere i 40 ng l⁻¹. In seguito, sono stati identificati in Sauvignon altri due tioli volatili: 3-mercaptoesil acetato (3MHA) responsabile di un odore complesso (soglia di percezione 4 ng l⁻¹) che evoca principalmente legno di bosso, ma anche scorza di pompelmo e frutto della passione, frutti descrittivi inoltre anche del terzo composto, il 3-mercaptoesan-1-olo (3MH) (soglia di percezione 60 ng l⁻¹) (Tominaga *et al.* 1996).

Questi composti si generano nel corso della fermentazione alcolica, da precursori non odorosi presenti nell'uva e nel mosto. In particolare il 4MMP e il 3MH derivano dalla degradazione enzimatica, esercitata da β -lasi endocellulari di lieviti, su precursori S-coniugati alla cisteina (Peyrot des Gachons *et al.* 2000; Tominaga *et al.* 1995, 1998b) e/o al glutatione (Fedrizzi *et al.* 2009; Grant-Preece *et al.* 2010; Peyrot des Gachons *et al.* 2002; Roland *et al.* 2010a). Il 3MHA invece, sembra prenda origine dal 3MH per acetilazione indotta dai lieviti (Swiegers *et al.* 2006) (Figura 1).

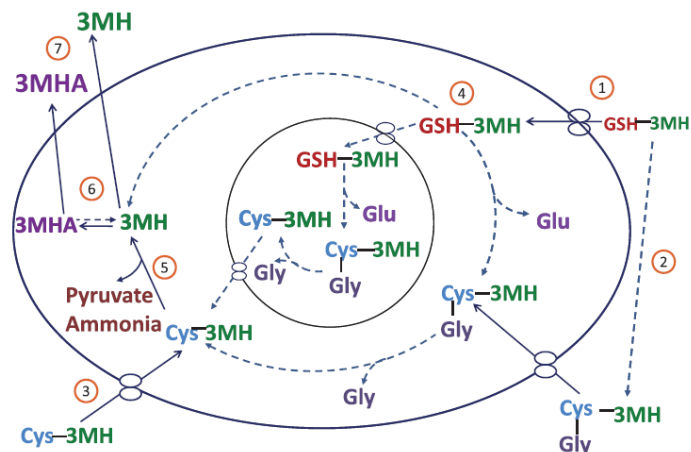


Figura 1: Vie di conversione dei precursori del 3-mercaptoesan-1-olo (3MH) a 3MH e 3-mercaptoesil acetato (MHA). Linee continue rappresentano le vie metaboliche accertate dei precursori del 3MH. Linee tratteggiate indicano meccanismi dedotti dallo studio del S-3-(esan-1-ol)-glutazione e altri glutatione (GSH) coniugati. (1) Trasporto GSH-3MH all'interno della cellula attraverso trasportatore GSH OPT1 (Subileau et al., 2008a), (2) Frammentazione del GSH-3MH da parte di γ -amminopeptidasi presenti nel succo d'uva per formare un precursore dipeptide e trasporto dello stesso nella cellula (Ganguli et al., 2007.), (3) Introduzione nella cellula di S-3-(esan-1-olo)-L-cisteina (Cys-3MH) attraverso un trasportatore amminoacidico generico (Subileau et al., 2008b), (4) Metabolismo cellulare del GSH-3MH; scissione diretta di GSH-3MH a 3MH e tripeptide Glu-Ala-Gly e scissione multi-step attraverso il rilascio di singoli amminoacidi nel citoplasma (Ganguli et al., 2007) o nel vacuolo (Jaspers et al., 1985 Ubijvovk et al., 2006), il Cys-3MH risultante sarà poi scisso per rilasciare 3MH, (5) Rilascio del 3MH da Cys-3MH mediante β -liasi prodotti dai lieviti (Tominaga et al., 1998b, Swiegers et al., 2007, Thibon et al., 2008), (6) Acetilazione del 3MH per formare 3MHA (Swiegers et al., 2005) e idrolisi del 3MHA a 3MH (Mauricio et al., 1993), (7) Rilascio del 3MH e 3MHA nel vino attraverso meccanismi sconosciuti.

Nel corso della fermentazione si assiste quindi a una progressiva degradazione e/o conversione dei corrispettivi precursori a cui corrisponde un aumento dei tioli liberati.

Obiettivo dello studio è stato, pertanto, verificare la presenza e l'eventuale impatto olfattivo del 4MMP, 3MH e 3MHA, in vino ottenuto da uve Grechetto, allevate a cordone speronato o Guyot.

MATERIALI E METODI

Uve e microvinificazione

I campioni d'uva (10 kg per ciascuna delle due tesi) sono stati raccolti (agosto del 2012) in due appezzamenti omogenei di *V. vinifera* var. Grechetto (Tenuta Mottura, Civitella D'Agliano, VT), allevati a cordone speronato e a Guyot. Le uve sono state manualmente diraspate, pigiate e solfitate (30 mg L^{-1}). Al succo, separato dal pigiato, è stato aggiunto il preparato pectolitico commerciale Zimaclar (30 mg L^{-1}), lasciando illimpidire a freddo (10°C per 18 ore), in condizioni statiche fino a una torbidità pari a 150 NTU (Torbidimetro digitale HD 25.2 Delta Ohm).

Il mosto è stato inoculato con 20 g hl^{-1} di *Saccharomyces cerevisiae* ES181, precedentemente reidratato e lasciato fermentare a 18°C per circa due settimane. Il ceppo utilizzato aveva mostrato elevata attività β -liasica nel confronto con altri 9 ceppi commerciali (dati non riportati). Al termine della fermentazione alcolica (zuccheri residui inferiori a 2 g L^{-1}) il vino è stato solfitato (120 mg L^{-1}), imbottigliato e conservato a 10°C fino al momento delle analisi. Le procedure di analisi, adottate per la determinazione del tenore zuccherino, dell'acidità totale e pH del mosto, della solforosa libera e totale in vino, fanno riferimento alle metodiche internazionali di analisi dei vini e dei mosti dell'OIV (2010).

Oltre ai due campioni di vino così ottenuti, è stato sottoposto ad analisi GC-MS, anche un campione di vino Grechetto (annata 2012) prodotto e vinificato presso Tenuta la Pazzaglia (Civitella D'Agliano, VT).

Reagenti e standard

Per la microvinificazione delle uve è stato utilizzato lievito *Saccharomyces cerevisiae* ES181 acquistato da Esseco Group (Novara, Italia) e un preparato pectolitico commerciale Zimaclar® fornito dall'Enologica Vason (Verona, Italia). Gli standard, 4-mercapto-4metilpentan-2-one e il 3-mercaptoesan-1-olo, utilizzati per la quantificazione dei composti tiolici presenti nel vino Grechetto, sono stati forniti da AcrosOrganics (Geel, Belgio). Il 3-mercaptoesil acetato è stato sintetizzato mediante acetilazione del 3-mercaptoesan-1-olo con cloruro di acetile. La resina LiChrolu EN, utilizzata per l'estrazione in fase solida, è stata acquistata da Merck (Germania). Tutti gli altri reagenti sono stati forniti da Sigma Aldrich (Milano, Italia).

Estrazione specifica dei tioli volatili dal vino

I tioli volatili sono stati estratti a partire da 120 ml di vino, secondo la metodica descritta da Ferreira (2007), che prevede una prima estrazione in fase solida (SPE) e una successiva, in soluzione acquosa di *p-hydroxymercuribenzoate* (p-HMB). 20µl dell'estratto, concentrato e purificato, sono stati iniettati in gascromatografo accoppiato a spettrometro di massa (GC-MS) per la rilevazione e quantificazione dei tre tioli.

Analisi GC-MS

L'analisi dei tioli è stata eseguita con un sistema Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA) costituito da gas cromatografo 6890N, equipaggiato con colonna capillare HP-5MS Hewlett-Packard (30 m x 0.25 mm ID) e interfacciato con spettrometro di massa quadrupolo 5973N. Le condizioni operative sono state: iniettore modalità splitless, temperatura 250°C, gas carrier He a flusso costante (1 ml min⁻¹), gradiente di temperatura 40°C - 180°C (5°C min⁻¹) (Nasi et al., 2008). Lo spettrometro di massa operava in modalità SIM (*single ion monitoring*) (m/z 134, 100, 82 per 3MH; m/z, 116 e 101 per 3MHA; m/z 132 e 82 per 4MMP). L'identificazione dei composti è avvenuta mediante *NITS Library* e comparazione con spettri e tempi di ritenzione dei tioli standard. La quantificazione, invece, è stata effettuata con retta di calibrazione costruita nella matrice impiegando sei diverse concentrazioni di tioli nel *range* tipico del vino (10-1000 ng l⁻¹). Per ciascun campione di vino analizzato, sono state eseguite 4 repliche (R² = 0.988).

Indice aromatico

Il potenziale aromatico di ogni composto è stato ottenuto calcolando l'indice aromatico attraverso l'equazione $I = c/s$, dove (c) è la concentrazione riscontrata nel vino e (s) è la soglia di percezione in soluzione idroalcolica (12% (v/v) di etanolo) precedentemente determinata (Darriet et al. 1995, Tominaga et al., 1996, Tominaga et al., 1998).

RISULTATI e DISCUSSIONE

I tioli volatili sono stati determinati in vini ottenuti, in scala pilota, da uve Grechetto, i parametri analitici sono illustrati in Tabella 1.

Tabella 1: Caratteristiche chimiche di mosti e vini ottenuti da uve (*Vitis vinifera L.*) var. Grechetto.

		°Brix	Alcool (% v/v)	Acidità totale (g l ⁻¹)	pH
Mosto	Cordone s.	22	--	5,81	3,21
	Guyot	22	--	6,37	3,11
Vino	Cordone s.	--	12,2	5,10	3,31
	Guyot	--	12	5,75	3,19

Viene documentata per la prima volta, in questo lavoro, la presenza in vino Grechetto dei tre composti tiolici (4MMP, 3MH e 3MHA), rilevati a differenti concentrazioni (Figura 2).

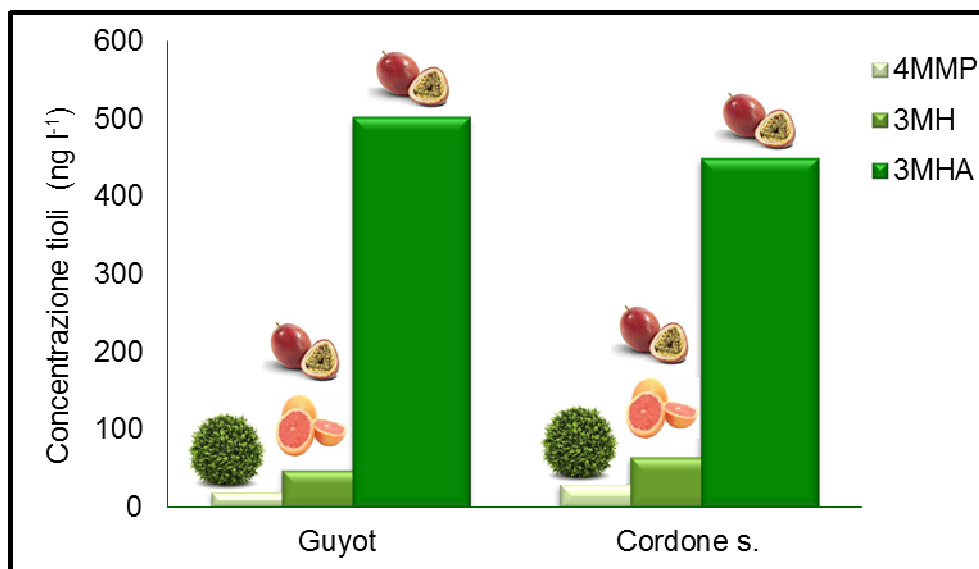


Figura 2: Concentrazione (ng l^{-1}) del 4-mercapto-4-metilpentan-2-one (4MMP), 3-mercaptoesil acetato (3MHA) e 3-mercaptoesan-1-olo (3MH) nei vini da uve Grechetto.

I descrittori dei tre mercaptani, la loro soglia di percezione ottenuta in soluzione modello e i frutti nei quali sono stati per la prima volta identificati sono riportati nella Tabella 2.

Tabella 2: Composti tiolici riscontrati nel vino e in altri frutti e relativa soglia di percezione.

Composti	Aroma	Identificati in...	Soglia di percezione (ng l^{-1})
4MMP	Bosso, ginestra, urina di gatto	Guava ^a , bosso ^b	0,8 ng l^{-1}
3MH	Pompelmo, frutto della passione	Pompelmo ^c , frutto della passione ^d	60 ng l^{-1}
3MHA	Bosso, frutto della passione	Frutto della passione ^e	4 ng l^{-1}

^a Du Plessis & Augustyn (1981).

^b Takatoshi & Denis (1997).

^c Demole, Enggist, & Ohloff (1982).

^d Buettner & Schieberle (1999).

^e Engel & Tressl (1991).

L'impatto olfattivo di due dei tre tioli rilevati, il 4MMP e il 3MHA che possiedono uno spiccato odore di bosso, di ginestra e di frutto della passione, è evidente in entrambi i vini Grechetto. Il loro tenore nell'ordine, rispettivamente, di qualche decina e centinaia di ng l^{-1} è risultato significativamente più alto delle relative soglie di percezione. In Tabella 3 sono riportate le concentrazioni delle molecole e i rispettivi indici aromatici determinati nelle due tesi che non sono risultate significativamente diverse rispetto al contenuto tiolico e indice aromatico totale.

Tabella 3: Concentrazione (ng l^{-1}) e indici aromatici^a di tioli volatili in vino Grechetto da uve allevate a Guyot e a cordone speronato.

Composti	Guyot	Cordone s.
4MMP	20 (25) ^a	30 (37)
3MH	49 (1)	65 (1)
3MHA	502 (125)	454 (113)
Totale	571 (151)	549 (151)

^a (In parentesi)= indice aromatico di ogni tiolo.

Il ruolo organolettico del 3MH, (sentori di pompelmo e frutto della passione) è apparso invece limitato, con un indice aromatico pari ad 1 unità in entrambi i vini Grechetto. I più elevati indici aromatici del 4MMP (~30) e del 3MHA (~120) rispetto al 3MH (~1) indicano, nei vini oggetto di studio, una prevalenza di note erbacee che ricordano il bosso e la ginestra e di note fruttate che evocano il frutto della passione piuttosto che sentori di pompelmo.

Il profilo aromatico delineato in vino Grechetto, si discosta pertanto da quello associato al Sauvignon blanc, dove la presenza del 4MMP, 3MH e 3MHA è rilevata ma a differenti concentrazioni. In particolare, la differenza più marcata risiede nella concentrazione del 3MH (733 – 12000 ng l^{-1}) e del 3MHA (212 – 724 ng l^{-1}) comunemente accertati in Sauvignon blanc (Dubourdieu *et al.*, 2006) che determinano in questa tipologia di vini note maggiormente fruttate e tropicali non solo di frutto della passione, come nel Grechetto, ma anche di pompelmo.

Numerosi riferimenti bibliografici evidenziano, inoltre, nel Sauvignon blanc una concentrazione di 3MH significativamente maggiore rispetto alla concentrazione del suo acetato (3MHA) che ha comunque un ruolo determinante nei vini giovani ma molto più limitato in seguito, in quanto nel corso del tempo si idrolizza a 3MH (Dubourdieu *et al.*, 2006). Situazione opposta, tra queste due forme tioliche, è stata invece riscontrata nei vini Grechetto oggetto di studio, dove la concentrazione del 3-mercaptoesilacetato, probabilmente formato nel lievito per acetilazione del 3-mercaptoesanolo era ampiamente maggiore.

Swiegers nel 2005 ha evidenziato come il 3MHA venga formato dal 3MH per opera dell'alcol acetiltrasferasi (ATF1) prodotto dai lieviti durante la fermentazione alcolica ma anche come questa via di formazione non sia l'unica, in quanto una delezione di tale gene codificante per ATF1 non annulla completamente la formazione del 3-mercaptoesilacetato. Possiamo quindi presupporre una sovraespressione dell'alcol acetiltrasferasi da parte del ceppo ES181 durante la fermentazione alcolica del mosto Grechetto (Figura 3), che ha determinato quindi un elevato accumulo di 3MHA non idrolizzato a 3MH visto il breve periodo di conservazione del vino.

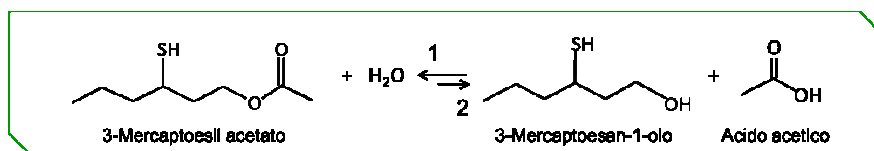


Figura 3: 1) Acetilazione del 3MH a 3MHA 2) Idrolisi del 3MHA a 3MH e acido acetico.

La presenza dei tre composti tiolici, 4MMP, 3MH e 3MHA, in vino ottenuto da uve cultivar Grechetto è stata ulteriormente verificata analizzando il terzo campione di vino "Tenuta la Pazzaglia" in cui si è riscontrato un analogo profilo aromatico (Figura 4). L'acetato, con una concentrazione pari a 415 ng l⁻¹, superiore alla soglia di percezione, si conferma, anche in questo caso, essere il più abbondante tra i composti tiolici presenti. Il 3-mercaptoesanol e il 4-mercapto-4-metilpentan-2-one seppur meno presenti, rispettivamente eguagliano e superano le soglie di percezioni.

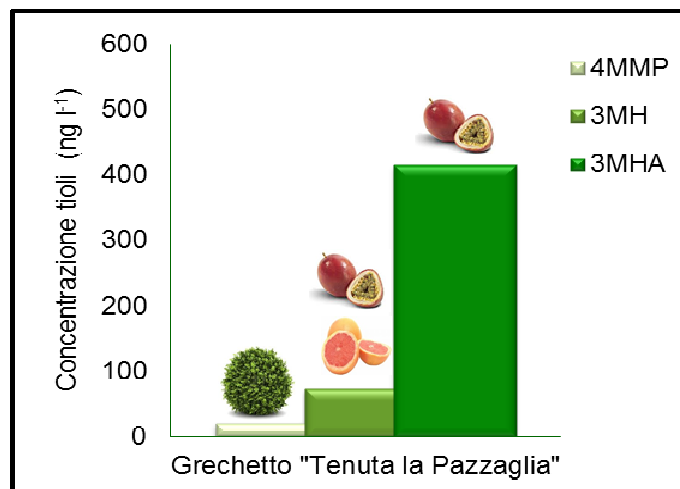


Figura 4: Concentrazione (ng l⁻¹) del 4-mercapto-4-metilpentan-2-one (4MMP), 3-mercaptoesan-1-olo (3MH) e 3-mercaptoesil acetato (3MHA) in vino da uve Grechetto "Tenuta la Pazzaglia".

CONCLUSIONI

I tre tioli (4MMP, 3MH e 3MHA), caratteristici dell'aroma tipico dei vini da uve Sauvignon blanc, sono stati riscontrati, al di sopra delle rispettive soglie di percezione, per la prima volta in vino ottenuto in purezza da uve *Vitis vinifera L.* var. Grechetto, prodotte nel territorio della Tuscia viterbese. Essendone nota la bassa resa di conversione per attività β -liasica dei lieviti durante la fermentazione alcolica, si può presupporre un'apprezzabile presenza nelle uve Grechetto dei relativi precursori cisteinici o glutationici. In ragione della bassa concentrazione del 3MH determinata, il profilo aromatico del vino Grechetto, risulterebbe, tuttavia, discostarsi qualitativamente da quello del Sauvignon b. per l'assenza della nota odorosa di pompelmo. La forma di allevamento (Guyot vs cordone speronato) non ha influenzato il contenuto totale di tioli volatili nei rispettivi vini.

BIBLIOGRAFIA:

- Bouchilloux P, Darriet P, Henry R, Lavigne-Cruège V, Dubourdieu D. 1998. Identification of volatile and powerful odorous thiols in bordeaux red wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* 46(8):3095–3099.
- Buettner A, Schieberle P. 1999. Characterization of the most odour-active volatiles in fresh, hand-squeezed juice of grapefruit (*Citrus paradise* Macfayden). *J. Agric. Food Chem.* 47(12): 5189–5193.
- Darriet P. 1993. Recherches sur l'arôme et les précurseurs d'arôme du Sauvignon. Thèse Doctorat Université de Bordeaux II.

- Darriet P, Tominaga T, Demole E, Dubourdieu D. 1993. Mise en évidence dans le raisin de *Vitis vinifera* var. Sauvignon d'un précurseur de la 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one. C.R. Acad. Sci. Paris, Biol. Pathol. Végét. 316: 1332-1335.
- Demole E, Enggist P, Ohloff G. (1982). 1-para-menthene-8-thiol—A powerful flavor impact constituent of grapefruit juice (*Citrus-paradisi macfayden*). *Helvetica Chimica Acta*. 65(6):1785–1794.
- Dubourdieu D, Tominaga T, Masneuf I, Peyrot des Gachons C, Murat ML. 2006. The role of yeast in grape flavor development during fermentation: the example of Sauvignon blanc. *Am. J. Enol. Vitic.* 57(1):81-88.
- Du Plessis CS, Augustyn OPH. 1981. Initial study on the guava aroma of Chenin Blanc and Colombar wines. *South African Journal of Enology and Viticulture*. 2(2):101–103.
- Engel KH, Tressl R. 1991. Identification of new sulfur-containing volatiles in yellow passion fruits (*Passiflora-edulis flavicarpa*). *J. Agric. Food Chem.* 39(12):2249–2252.
- Fedrizzi B, Pardon KH, Sefton MA, Eelsey GM, Jeffery DW. 2009. First identification of 4-S-glutathionyl-4-methylpentan-2-one, a potential precursor of 4-mercapto-4-methylpentan-2-one, in Sauvignon Blanc juice. *J Agric. Food. Chem.* 57:991–995.
- Ferreira V, Ortín N, Cacho JF. 2007. Optimization of a procedure for the selective isolation of some powerful aroma thiols. Development and validation of a quantitative method for their determination in wine. *J Chromatogr. A*. 1143(1-2):190-8.
- Ganguli D, Kumar C, Bachhawat AK. 2007. The alternative pathway of glutathione degradation is mediated by a novel protein complex involving three new genes in *Saccharomyces cerevisiae*. *Genetics*. 175:1137–1151.
- Grant-Preece PA, Pardon KH, Capone DL, Cordente AG, Sefton MA, Jeffery DW, Eelsey GM. 2010. Synthesis of wine thiol conjugates and labeled analogues: fermentation of the glutathione conjugate of 3-mercaptohexan-1-ol yields the corresponding cysteine conjugate and free thiol. *J. Agric. Food Chem.* 58:1383–1389.
- Jaspers C, Gigot D, Penninckx M. 1985. Pathways of glutathione degradation in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Phytochemistry*. 24:703–707.
- Mauricio JC, Moreno JJ, Valero EM, Zea L, Medina M, Ortega JM. 1993. Ester formation and specific activities of in vitro alcohol acetyltransferase and esterase by *Saccharomyces cerevisiae* during grape must fermentation. *J. Agric. Food Chem.* 41:2086–2091.
- Mestres M, Busto O, Guasch J. 2000. Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. *J. Chromatogr. A*. 881:569–581.
- Murat ML, Tominaga T, Dubourdieu D. 2001. Mise en évidence du rôle des thiols volatils dans l'arôme fruité des vins rosés et clarets de Bordeaux. *J. Int. Sci. Vigne Vin*. 35(2):99-105.
- Naisi A, Ferranti P, Amato S, Chianese L. 2008. Identification of free and bound volatile compounds as typicalness and authenticity markers of non-aromatic grapes and wines through a combined use of mass spectrometric techniques. *Food. Chem.* 110:762–768.
- Peyrot des Gachons C, Tominaga T, Dubourdieu D. 2000 Measuring the aromatic potential of *Vitis vinifera* L. Cv. Sauvignon Blanc grapes by assaying S-cysteine conjugates, precursors of the volatile thiols responsible for their varietal aroma. *J. Agric. Food Chem.* 48:3387–3391.
- Peyrot des Gachons C, Tominaga T, Dubourdieu D. 2002. Sulfur aroma precursor present in S-glutathione conjugate form: identification of S-3-(hexan-1-ol)-glutathione in must from *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon Blanc. *J. Agric. Food Chem.* 50:4076–4079.

- Roland A, Schneider R, Guernevé CL, Razungles A, Cavelier F. 2010a. 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 Chem.* 121:847–855.
- Subileau M, Schneider R, Salmon JM, Degryse E, (2008a) New insights on 3-mercaptohexanol (3MH) biogenesis in Sauvignon Blanc wines: Cys-3MH and (E)-hexen-2-al are not the major precursors. *J. Agric. Food Chem.* 56:9230–9235.
- Subileau, M., Schneider, R., Salmon, J.M. and Degryse, E. (2008b) Nitrogen catabolite repression modulates the production of aromatic thiols characteristic of Sauvignon Blanc at the level of precursor transport. *FEMS Yeast Research.* 8:771–780.
- Swiegers JH, Willmott R, Hill-Ling A, Capone DL, Pardon KH, Eley GM, Howell KS, de Barros Lopes MA, Sefton MA, Lilly M, Pretorius IS. 2006b. Modulation of volatile thiol and ester aromas by modified wine yeast. In *Developments in food science 43, Flavour Science – Recent Advances and Trends*, Bredie WLP, Petersen MA (eds). Elsevier: Amsterdam.
- Swiegers JH, Pretorius I. 2007. Modulation of volatile sulfur compounds by wine yeast. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 74: 954–960.
- Takatoshi T, Denis D. 1997. Identification of 4-mercapto-4-methylpentan-2-one from the box tree (*Buxus sempervirens L.*) and broom (*Sarothamnus scoparius(L.) Koch.*). *Flavour Fragr. J.* 12(6):373–376.
- Thibon C, Marullo P, Claisse O, Cullin C, Dubourdieu D, Tominaga T. 2008. Nitrogen catabolic repression controls the release of volatile thiols by *Saccharomyces cerevisiae* during wine fermentation. *FEMS Yeast Research.* 8:1076–1086.
- Tominaga T, Masneuf I, Dubourdieu D. 1995. A S-cysteine conjugate, precursor of aroma of white Sauvignon. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* 29:227–232.
- Tominaga T, Darriet P, Dubourdieu D. 1996. Identification of 3-mercaptohexyl acetate in Sauvignon wine a powerful aromatic compound exhibiting box tree odour. *Vitis* 35:207–210.
- Tominaga T, Furrer A, Henry R, Dubourdieu D. 1998a. Identification of new volatile thiols in the aroma of *Vitis vinifera L. var. Sauvignon Blanc* wines. *Flavour Fragr. J.* 13:159–162.
- Tominaga T, des Peyrot GC, Dubourdieu D. 1998b. A new type of flavor precursors in *Vitis vinifera L. cv. Sauvignon Blanc*: S-cysteine conjugates. *J. Agric. Food Chem.* 46:5215–5219.
- Tominaga T, Baltenweck-Guyot R, Peyrot Des Gachons C, Dubourdieu D. 2000. Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties. *Am. J. Enol. Vitic.* 51(2):178-181.
- Tominaga T, Dubourdieu D. 2006. A novel method for quantification of 2-methyl-3-furanthiol and 2-furanmethanethiol in wines made from *Vitis vinifera* grape varieties. *J. Agric. Food Chem.* 54:29–33
- Tominaga, T, Niclass, Y, Frerot E, Dubourdieu D. 2006. Stereoisomeric Distribution of 3-Mercaptohexan-1-ol and 3-Mercaptohexyl Acetate in Dry and Sweet White Wines Made from *Vitis vinifera* (Var. Sauvignon Blanc and Semillon). *J. Agric. Food Chem.* 54(19):7251–7255.
- Ubiyovk VM, Blazhenko OV, Gigot D, Penninckx M, Sibirny A.A. 2006. Role of [gamma]-glutamyltranspeptidase in detoxification of xenobiotics in the yeasts *Hansenula polymorpha* and *Saccharomyces cerevisiae*. *Cell Biology International.* 30:665–671.

RIASSUNTO

Il 4-mercapto-4-metilpentan-2-one (4MMP), il 3-mercaptoesan-1-olo (3MH) e il 3-mercaptoesil acetato (3MHA), sono tra i più potenti aromi tiolici che contribuiscono a definire l'identità varietale di alcuni vini bianchi, come il Sauvignon blanc, conferendogli sentori di pompelmo, frutto della passione e legno di bosso. Obiettivo di questo lavoro è stato verificare la presenza e l'eventuale impatto olfattivo di tali molecole odorose in vino ottenuto da uve Grechetto, allevate a cordone speronato o a guyot e vinificate in scala di laboratorio. La fermentazione alcolica è stata indotta inoculando *Saccharomyces cerevisiae* a spiccata attività β -liasica. L'analisi GC-MS dell'estratto di vino, a fine fermentazione, ha consentito l'identificazione e quantificazione, al di sopra delle soglie di percezione, di tutti e tre i composti tiolici lasciando presupporre un'apprezzabile dotazione delle uve Grechetto dei rispettivi precursori cisteinici o glutationici. Inoltre i più elevati indici aromatici del 4MMP (~30) e del 3MHA (~120) rispetto al 3MH (~1) indicano, nei vini oggetto di studio, una prevalenza di note odorose di bosso, ginestra e frutto della passione piuttosto che di pompelmo. Non sono, infine, risultate significative le differenze nel contenuto tiolico dei vini ottenuti dalle due forme di allevamento.