

Precipitati di Quercetina nei vini

Donato Lanati, Dora Marchi e Patrizia Cascio

Enosis s.r.l., 11043, Fubine (AL), Italia

Introduzione

La quercetina è un composto fenolico appartenente alla classe dei flavonoidi. Essa si trova nelle bucce delle uve bianche e colorate, prevalentemente sotto forma di glicosidi (glucoside, glucuronide, galattoside, rutinoside) (Mattivi et al., 1998; Castillo-Muñoz et al., 2007). Nelle uve bianche si riscontrano anche, ma in minore quantità, i glicosidi di un altro flavonolo, il kaempferol; nelle uve colorate i glicosidi dello stesso kaempferol, della miricetina, dell'isoramnetina, della laricitrina e della siringetina. Generalmente la quercetina è il flavonolo più rappresentato nelle bucce delle uve a frutto colorato ma, in certe varietà, il tenore in miricetina può superare quello della quercetina (Squadrito et al., 2007). Le forme glicosilate della quercetina sono contenute anche nelle foglie e nei tralci della vite (Di Stefano e Maggiorotto, 1995). La sintesi della quercetina-3-glucuronide è praticamente conclusa in prossimità dell'invaiaura (nostri risultati non pubblicati), mentre quella dei 3-glucosidi della quercetina e degli altri flavonoli inizia in prossimità dell'invaiaura e può continuare fino alla fine della maturazione (Keller e Hrazdina, 1998; Downey et al., 2006). La sintesi dei flavonoli, più di quella degli antociani è condizionata dal livello di esposizione dei grappoli alla luce diretta del sole (Cortell et al., 2005; Downey et al. 2004; Haselgrove et al., 2000; Price et al. 1995). In grappoli oscurati, praticamente, non avviene; in grappoli ombreggiati procede lentamente e in misura limitata; in grappoli direttamente colpiti dalla luce del sole viene attuata più intensamente. In condizioni di temperatura elevata, tuttavia, come per gli antociani, le reazioni di degradazione possono superare quelle di sintesi dei flavonoli (Keller e Hrazdina, 1998). Se la temperatura si mantiene su valori non eccessivamente alti, l'esposizione dei grappoli alla luce diretta del sole porta al massimo accumulo dei flavonoli.

Al momento della pigiatura e durante la fermentazione del mosto in presenza delle parti solide dell'uva, i flavonoli diffondono dalle cellule delle bucce nel mosto. Nello stesso tempo, come appare dalle analisi per HPLC del mosto in fermentazione (nostri risultati non pubblicati), iniziano le reazioni di idrolisi delle forme glicosilate, con produzione degli agliconi. Nella vinificazione in bianco, la diffusione dei flavonoli è, di solito, modesta per il breve tempo di contatto mosto – parti solide dell'uva, ma

arricchimenti di quercetina sono possibili nel caso di inizio di fermentazione dell'uva pigiata. L'arricchimento in quercetina dei mosti ottenuti da uve bianche criomacerate correttamente, di solito, è modesto.

La quercetina, molecola a struttura planare, nelle sue forme di aglicone e di glicoside, può comportarsi da cofattore (copigmento), associarsi agli antociani e generare con questi dei complessi la cui δ_{\max} di assorbimento nel visibile è maggiore di quella degli antociani monomeri (maggiore di 540 nm in soluzione similvino) e il cui colore è più intenso di quello di una soluzione avente lo stesso pH e lo stesso tenore in antociani monomeri (effetti batocromico e ipercromico) (Boulton, 2002). Questo fenomeno prende il nome di copigmentazione. La copigmentazione potrebbe riguardare anche i polimeri tannini – antociani in cui gli antociani costituiscono il monomero terminale. Sotto forma copigmentata gli antociani sono integralmente colorati e, probabilmente, possiedono una minor reattività (si trovano sotto forma flavilio o di base chinonica). Alla copigmentazione degli antociani si attribuisce un ruolo importante nella formazione del colore del vino giovane (Boulton, 2002). I flavonoli non sono gli unici cofattori presenti nel vino, ma, certamente, sono fra i più potenti (Di Stefano et al., 2005). Si può ipotizzare che già durante la fermentazione alcolica i flavonoli o la quercetina aglicone, man mano che si forma, vengano coinvolti nelle reazioni di copigmentazione degli antociani verso i quali possiedono affinità (a causa della loro struttura planare). Trattandosi di molecole dotate di scarsa solubilità come agliconi (secondo Somers e Ziemelis, 1985, la solubilità della quercetina aglicone è compresa fra 3 e 4 mg/L; secondo Boulton, 2002, circa 5 mg/L), nell'ambiente vino i contenuti delle forme glicosidi e dell'aglicone potrebbero essere maggiori di quelli attesi, in quanto esse vengono sottratte agli equilibri di solubilità attraverso il loro coinvolgimento nelle reazioni di copigmentazione. Di conseguenza, nei vini giovani possono esistere in soluzione tenori di flavonoli e, soprattutto, dei loro agliconi, sensibilmente più elevati di quelli prevedibili sulla base della loro solubilità. Se il tenore in antociani monomeri diminuisce durante la maturazione del vino, in quanto essi vengono coinvolti nelle reazioni di polimerizzazione e nella formazione di piranoantocianine, pigmenti sempre meno sensibili all'attacco degli ioni idrogeno

e della SO₂ (He et al., 2012a; He et al., 2012b), vengono a mancare le molecole a cui la quercetina si associa sottraendosi agli equilibri di solubilità. Quando ciò avviene, se il tenore della quercetina supera il valore della sua solubilità ad una determinata temperatura, essa può precipitare e formare i depositi che, in qualche caso, sono stati osservati in botte e in bottiglia.

Somers e Ziemelis (1985) per primi segnalano la presenza di un precipitato giallo di quercetina, in vini bianchi da uve da raccolta meccanica. Essi ipotizzarono che la quercetina fosse stata ceduta dalle foglie raccolte insieme alle uve e passate insieme a queste nella pigiatrice e nella pressa. Secondo questi autori il precipitato è stato causato dal passaggio nel mosto della quercetina rutinoside, la cui proporzione sul totale dei glicosidi della quercetina è più rilevante nelle foglie che nelle bucce e la cui solubilità è molto più elevata della quercetina aglicone. L'idrolisi della quercetina rutinoside avrebbe prodotto la quercetina aglicone precipitata.

In questi ultimi anni in qualche vino rosso prodotto da uve Sangiovese, in bottiglia, è stato osservato un precipitato voluminoso di quercetina aglicone che non ne ha reso possibile la commercializzazione. Considerati i danni economici che le aziende hanno subito quando si è prodotto il deposito di quercetina, è parso importante lo studio del fenomeno e dei possibili interventi per evitare che esso si verifichi. In questo lavoro sono riportati i risultati di un primo studio per valutare gli interventi tecnologici che possono essere attuati allo scopo di diminuire il rischio della precipitazione della quercetina nei vini rossi.

Materiali e metodi

Analisi del deposito: per l'analisi del deposito sono stati utilizzati vini in cui esso è stato rilevato. Dopo agitazione del vino contenuto nella bottiglia, è stato prelevato un campione per l'analisi al microscopio ottico. L'intero contenuto della bottiglia è stato poi centrifugato e il pellet, raccolto in un unico tubo da centrifuga, è stato lavato con una soluzione similvino a pH 3,2 contenente 12% di etanolo, trattato con 5 mL di metanolo e centrifugato per recuperare la fase liquida. Questa, dopo opportuna diluizione (a seconda della quantità di precipitato raccolta), è stata sottoposta ad analisi spettrofotometrica (registrazione dello spettro di assorbimento da 230 a 700 nm) e HPLC.

Analisi HPLC:

HPLC-DAD Perkin-Elmer mod. Series 200

solvente A: acido fosforico 0.001M; solvente B: metanolo LiChrosolv Merck; da 0 5% di B in 5 min., a 10% di B in 5 min., a 30% di B in 15 min., a 60% di B in 10 min., a 100% di B in 10 min., 100% di B per 10 min., a 5% di B in 5 min. Flow: 0,8 mL/min., δ : 360 nm, volume iniettato: 20 μ L,

Colonna: LiChrospher®100 RP-18 (5 μ m) – LiChroCart®250-4, Merck

Guard Columns: LiChrospher®100 RP-18 (5 μ m) – LiChroCart®4-4, Merck

Trattamento del vino con carbone decolorante e con PVPP:

100 mL di vino sono stati trattati con:

- 5g/hL e 10 g/hL di carbone
- 5g/hL e 10 g/hL di PVPP.

PolyclarV (Polyvinylpolypyrrolidone Micropulverized) – fornitore: Ashland

Atticarbone – ENO ANTICROMOS – fornitore: CECA ARKEMA group

Ossigenazione del vino: L'ossigenazione è stata effettuata su 100 mL di vino insufflando aria tramite siringa per 3 volte ogni 3 giorni per 10 giorni.

Travasi del vino: sono stati effettuati 3 travasi su 100 mL di campione ogni 3 giorni per 10 giorni.

Risultati

Risultati dell'indagine effettuata presso le aziende in cui sono stati riscontrati precipitati di quercetina in bottiglia:

- il deposito di quercetina aglicone si è formato a notevole distanza di tempo dall'imbottigliamento (1,5 – 2 anni) (è evidente che durante la maturazione in botte e l'affinamento seguito da conservazione in bottiglia sono avvenute reazioni di idrolisi dei glicosidi della quercetina);
- i caratteri sensoriali positivi emersi dall'osservazione e dalla degustazione del vino hanno portato ad escludere l'origine microbica del precipitato;
- all'interno dello stesso lotto sono state trovate bottiglie interessate al fenomeno e bottiglie esenti; – il deposito è stato riscontrato con maggior frequenza nelle bottiglie da 0,75 L;
- non sono risultati interessati al fenomeno i vini maturati in barriques, mentre lo sono stati quelli maturati in botti;
- il problema in questione ha riguardato uve della cultivar Sangiovese (particolarmente ricca di flavonoli);
- la quantità di deposito è diminuita all'aumentare del numero dei travasi che il vino ha subito durante la fase di maturazione;
- non è stato possibile correlare la quantità del deposito con l'età, il volume, il tipo, la marca e lo stato di conservazione della botte;
- gli interventi di chiarifica non hanno impedito la formazione del sedimento.
- il fenomeno si è manifestato soprattutto nei vini ottenuti da uve di elevata qualità, caratterizzate da un più rilevante livello di sintesi, di concentrazione e di estraibilità dei polifenoli a livello di bucce e da un più elevato rapporto parti solide/mosto.

Verifica della natura del precipitato

Dopo centrifugazione dell'intero volume di vino contenuto in una bottiglia in cui era stato riscontrato il precipitato, il pellet è risultato costituito da una piccola quantità di solido, per la maggior parte solubile in metanolo. La registrazione dello spettro di assorbimento da 230 a 700 nm e l'analisi per HPLC della soluzione hanno confermato che la quercetina aglicone, associata a quantità minori di altri flavonoli era il costituente principale di tale sedimento. Sedimenti contenenti quercetina aglicone sono stati riscontrati anche nelle botti in cui i vini sono stati posti

Tabella 1. Sangiovese 2010.

composto mg/L	Testimone	campione ossigenato	dopo travasi ogni 3 giorni per 10 giorni	trattato con 5g/hL di PVPP	trattato con 10g/hL di PVPP	trattato con 5g/hL di carbone	trattato con 10g/hL di carbone
antociani totali	158	155	151	157	155	152	150
flavonoidi totali	2388	2358	2328	2388	2329	2329	2358
intensità	9,750	9,746	9,674	9,624	9,243	9,583	9,116
miricetina glucuronide	1,58	1,44	1,49	1,49	1,52	1,49	1,45
miricetina glucoside	8,71	6,78	8,43	7,76	7,39	8,40	7,04
quercetina glucuronide	1,97	1,98	1,92	1,90	1,95	1,63	1,69
quercetina glucoside	26,86	13,71	17,45	19,93	10,93	17,36	12,01
campferolo glucoside	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
miricetina aglicone	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
quercetina aglicone	8,36	3,24	7,53	7,87	7,79	6,96	7,10
∑ flavonoli	47,48	27,15	36,82	38,95	29,57	35,84	29,29
∑ quercetina (libera e legata)	37,19	18,93	26,90	29,70	20,67	25,95	20,80

a maturare. *Trattamenti in grado di rimuovere parte della quercetina dai vini.*

Allo scopo di mettere a punto tecniche per limitare il rischio o per impedire la formazione di precipitati di quercetina nei vini è stato studiato innanzi tutto il trattamento del vino con PVPP e con carbone decolorante alle dosi di 50 e di 100 mg/L (5 e 10 g/hL). I risultati riportati in tab. 1 mostrano che il contenuto in antociani totali per trattamento del vino con 50 mg/L di PVPP e con 50 mg/L di carbone decolorante è diminuito rispettivamente del 0,63% e 3,80%. Con 100 mg/L degli stessi prodotti la diminuzione è stata rispettivamente del 1,90% e del 5,06%. Un po' più elevata è risultata la diminuzione dell'intensità colorante, meno chiara la diminuzione dei flavonoidi totali e della tonalità. Inoltre, 50 mg/L di PVPP e di carbone decolorante hanno asportato rispettivamente 10,90% e 3,90% di miricetina-3-glucoside, 25,8% e 35,4% di quercetina-3-glucoside e 5,86% e 16,70% di quercetina aglicone, mentre 100 mg/L di PVPP e di carbone decolorante hanno asportato rispettivamente 15,2% e 19,2% di miricetina-3-glucoside, 59,3% e 55,3% di quercetina-3-glucoside e 6,82% e 15,10% di quercetina aglicone. L'ossigenazione del vino per mezzo di travasi parziali o con ossigeno gas (micro-ossigenazione), come osservato per il PVPP e per il carbone decolorante, ha indotto la perdita di una piccola quantità di antociani complessivi e una modesta diminuzione del contenuto in flavonoidi totali, dell'intensità colorante e della tonalità. Gli effetti dei travasi parziali e della micro-ossigenazione sono risultati più evidenti sui flavonoli. Infatti la miricetina-3-glucoside è diminuita rispettivamente del 3,21% e del 22,2%, la quercetina-3-glucoside del 35,00% e del 49,00% e la quercetina aglicone del 9,93% e del 61,2%.

Discussione

I risultati sopra riportati mostrano che è possibile abbattere il contenuto in flavonoli – in particolare di quercetina glucoside e aglicone – per mezzo di trattamenti con PVPP, con carbone decolorante e per mezzo del contatto con l'ossigeno, senza riflessi negativi sulla qualità del vino.

Infatti, gli antociani sono stati asportati o trasformati solo marginalmente da questi trattamenti. Bisogna precisare, tuttavia, che il vino utilizzato per le esperienze sopra descritte aveva già subito un processo di maturazione e i suoi pigmenti erano prevalentemente di natura polimerica. È necessario confermare questi risultati sui vini giovani in cui una frazione importante degli antociani è sotto forma di monomeri. La pratica dell'ossigenazione per mezzo di travasi parziali o di micro-ossigenazione sembra la più adatta a diminuire il contenuto in flavonoli dei vini in cui con maggior frequenza si sono osservati precipitati di quercetina aglicone.

La quercetina è una sostanza fra le più antiossidanti del vino. Boulton (2002) riferisce che, mentre la velocità di reazione della (+)-catechina e della (–)-epicatechina con i radicali idrossili è 1,5 volte maggiore di quella della quercetina, la situazione cambia nei riguardi del radicale superossido e degli altri radicali dell'ossigeno, verso i quali la velocità di reazione del flavonolo risulta rispettivamente almeno da tre e a sei volte più elevata delle due suddette catechine. Di conseguenza, un contatto del vino con l'ossigeno durante la fase di maturazione, dovrebbe indurre una sua diminuzione del contenuto in quercetina. Questo spiegherebbe, almeno in parte, perché il deposito è stato riscontrato nei vini conservati in botti grandi in cui sono state meno intense le reazioni di ossidazione e non nei vini in barriques in cui il vino è venuto a contatto con tenori più elevati di ossigeno. La minor frequenza del fenomeno nei vini che hanno subito un maggior numero di travasi, confermerebbe queste deduzioni. Sulla base di queste considerazioni, si può ipotizzare che anche il contatto spinto del mosto con l'ossigeno durante la fermentazione alcolica, previsto da certe tecniche di vinificazione, potrebbe portare ad una diminuzione del tenore in quercetina. Questa ipotesi, tuttavia, deve essere verificata. D'altra parte è noto che il contatto del vino con l'ossigeno (travasi, micro-ossigenazione, conservazione in legno) gioca un ruolo importante nelle reazioni di ossidazione e di polimerizzazione dei tannini e degli antociani. Il consumo degli antociani monomeri per polimerizzazione porta allo spostamento verso sinistra dell'equilibrio.

$A^+ + C \rightleftharpoons A^+C$ (dove A^+ è la forma flavilio degli antociani, C è un copigmento e A^+C il complesso di copigmentazione) e alla liberazione della quercetina dai complessi di copigmentazione, nel caso in cui C sia la quercetina. Allo stato ossidato, la quercetina subisce reazioni di degradazione o entra nel ciclo delle reazioni di polimerizzazione ossidativa. In ogni caso, la sua concentrazione diminuisce con minor rischio di superamento della sua soglia di solubilità. La quercetina aglicone, originata per idrolisi acido – catalizzata dei suoi glicosidi, oltre che ossidarsi, potrebbe insolubilizzarsi durante la conservazione del vino in barrique, in botte o in recipiente di materiale inerte. Se il deposito di quercetina si forma secondo il modello sopra proposto, appare chiaro che il contatto guidato del vino con l'ossigeno, durante il processo di maturazione, potrebbe contribuire a tenere sotto controllo il fenomeno. Il contatto del vino con l'ossigeno potrebbe iniziare già dalle ultime fasi della fermentazione alcolica per mezzo di rimontaggi all'aria, continuare fino all'inizio della fermentazione malolattica per micro-ossigenazione (Pérez-Magariño et al., 2007; Ortega-Heras et al., 2008) ed, eventualmente, dopo di questa in recipienti di materiale inerte (acciaio, cemento) per micro-ossigenazione o in botte.

Trattandosi di una sostanza lipofila, è prevedibile che i consueti trattamenti al vino (stabilizzazione, chiarifica, detannizzazione) abbiano limitata influenza sul suo contenuto. Anche il trattamento con derivati di lievito (scorze), potenzialmente attive nei riguardi del flavonolo in questione, non hanno portato ad una diminuzione significativa del suo tenore (Ummarino et al., 2001). Si rende necessaria, comunque, una rimodulazione dei processi di macerazione fermentativa e di maturazione del vino nelle cantine e per le varietà in cui sono stati osservati precipitati di quercetina. Ad es., per le varietà come il Sangiovese, in cui a volte non viene conseguito l'equilibrio fra i contenuti in antociani e tannini a livello di uva, il contatto del vino con l'ossigeno deve avvenire soprattutto in fase fermentativa e postfermentativa, prima della fermentazione malolattica, quando il vino non è perfettamente limpido e non è stato addizionato di SO_2 .

Il problema, comunque, va affrontato a partire dal vigneto, possibilmente limitando, nelle zone calde, l'intensità della radiazione solare incidente sui grappoli, attraverso la manipolazione della vegetazione. Come sopra è stato rilevato, la sintesi dei flavonoli, a differenza della sintesi degli altri composti fenolici, antociani e tannini compresi, è fortemente condizionata dall'esposizione dei grappoli alla luce del sole: quanto più i grappoli sono esposti, tanto più viene attivata la sintesi dei flavonoli. L'esposizione dei grappoli alla luce diretta del sole prima dell'invaiaura, non sembra avere una influenza determinante sulla sintesi dei flavonoli glucosidi che inizia insieme alla sintesi degli antociani. L'ombreggiamento dei grappoli per mezzo della vegetazione dovrebbe bastare a diminuire il contenuto in flavonoli potenzialmente sintetizzabili e la loro presenza nei vini (Price et al., 1995). Diverso è il caso degli antociani la cui sintesi, generalmente, procede anche se i grappoli vengono colpiti indirettamente dalla radiazione solare. La temperatura, tuttavia, può influenzare negativamente l'accumulo degli

antociani la cui velocità di degradazione può superare quella di sintesi. Generalmente, alla fine del processo di maturazione dell'uva i contenuti in antociani degli acini esposti e ombreggiati sono simili in quanto la minor sintesi in questi ultimi viene compensata dalla minor degradazione. Anche i flavonoli, la cui sintesi negli acini esposti alla luce diretta del sole continua fino alla raccolta, subiscono degradazione. La ragione della presenza di elevati tenori dei glicosidi della quercetina nelle uve, è legata a fattori di natura varietale, ambientale e culturale che difficilmente possono essere tenuti sotto controllo nel loro insieme.

Conclusioni

Il modello sopra esposto per spiegare la formazione del deposito di quercetina, che si osserva in alcuni casi nei vini in bottiglia, tiene conto dell'attività biosintetica di certe cultivar, del fatto che in certi vini la quercetina aglicone si trova in concentrazione sensibilmente superiore alla sua soglia di solubilità e della natura di cofattore e di antiossidante di questo flavonolo. Le esperienze descritte, inoltre, mostrano che è possibile tenere sotto controllo il fenomeno per mezzo di trattamenti con carbone decolorante o con PVPP che non hanno influenza negativa sulla composizione e sui caratteri sensoriali del vino. Il contatto del vino con l'ossigeno durante la fase di maturazione, si è dimostrato, tuttavia, il più efficace nel rimuovere la quercetina aglicone. La dipendenza della biosintesi dei flavonoli dall'esposizione dell'uva alla radiazione solare, indica, infine, che nelle zone in cui le caratteristiche climatiche lo consentono, il parziale ombreggiamento dei grappoli può consentire di limitare la presenza della quercetina nei vini.

Letteratura citata

- Boulton R. (2001) The Copigmentation of Anthocyanins and Its Role in the Color of Red Wine: A Critical Review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **52**:2, 67–87
- Castillo-Munñoz N., Gómez-Alonso S., García-Romero E., Hermosín-Gutiérrez I., Flavonol (2007) Profiles of Vitis vinifera Red Grapes and Their Single-Cultivar Wines. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 992–1002
- Cortell, J.M., and J.A. Kennedy. (2006) Effect of shading on accumulation of flavonoid compounds in (*Vitis vinifera* L.) Pinot noir fruit and extraction in a model system. *J. Agric. Food Chem.* **54**:8510–8520
- Di Stefano R., Maggiorotto G. (1995) Antociani, acidi idrossicinnamici e flavonoli del frutto, delle foglie, dei raspi e dei tralci della vite. *Riv.Vit.Enol.*, **48**:2, 51–65
- Di Stefano R., Gentilini N., Panero L. (2005) Osservazioni sperimentali sul fenomeno della copigmentazione. *Riv.Vit.Enol.*, **58**:4, 35–50
- Downey, M.O., J.S. Harvey, and S.P. Robinson. (2004) The effect of bunch shading on berry development and flavonoid accumulation on Shiraz grapes. *Aust. J. Grape Wine Res.* **10**:55–73
- Downey M.O., Dokoozlian N.K., Krstic M.P. (2006) Cultural Practice and Environmental Impacts on the Flavonoid Composition of Grapes and Wine: A Review of Recent Research. *Am. J. Enol. Vitic.* **57**:3 257–268

- Haselgrove, L., D. Botting, R. van Heeswijck, P.B. Høi, P.R. Dry, C. Ford, and P.G. Iland. (2000) Canopy microclimate and berry composition: the effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz grape berries. *Aust. J. Grape Wine Res.* **6**:141–149
- He F., Liang N.-N., Mu L., Pan Q.-H., Wang J., Reeves M.J., Duan C.-Q. (2012), Anthocyanins and Their Variation in Red Wines I. Monomeric Anthocyanins and Their Color Expression. *Molecules*, **17**, 1571–1601
- He F., Liang N.-N., Mu L., Pan Q.-H., Wang J., Reeves M.J., Duan C.-Q. (2012), Anthocyanins and Their Variation in Red Wines II. Anthocyanin Derived Pigments and Their Color Evolution. *Molecules* 2012, **17**, 1483–1519
- Keller M., Hrazdina G. (1998) Interaction of Nitrogen Availability During Bloom and Light Intensity During Veraison. II. Effects on Anthocyanin and Phenolic Development During Grape Ripening. *Am. J. Enol. Vitic.* **49**:3, 341–349
- Mattivi F., Guzzon R., Vrhovsek U., Stefanini M., Velasco R. (2006) Metabolite Profiling of Grape: Flavonols and Anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 7692–7702
- Ortega-Heras, M., Rivero-Pérez, M. D., Pérez-Magariño, S., González-Huerta, C., and González-Sanjosé, M. L. (2008). Changes in the volatile composition of red wines during aging in oak barrels due to micro-oxygenation treatment applied before malolactic fermentation. *European Food Research and Technology*, **226**, 1485–1493
- Pérez-Magariño, S., Sánchez-Iglesias, M., Ortega-Heras, M., González-Huerta, C., and González-Sanjosé, M. L. (2007) Colour stabilization of red wines by microoxygenation treatment before malolactic fermentation. *Food Chemistry*, **101**, 881–893
- Price, S.F., P.J. Breen, M. Valladao, and B.T. Watson. (1995) Cluster sun exposure and quercetin in Pinot noir grapes and wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **46**:187–194
- Somers T.C., Ziemelis G. (1985) Flavonol haze in white wines. *Vitis*, **24**, 43–50
- Squadrito M., Corona O., Ansaldi G., Di Stefano R. (2007) Relazioni fra percorsi biosintetici degli HCTA, dei flavonoli e degli antociani nella buccia dell'uva. *Riv. Vitic. Enol.*, (**60**:3), 59–70
- Ummarino I, Garcia Moruno E., Di Stefano R. (2001) Interazione polifenoli – scorze di lievito. *Riv.Vitic.Enol.*, **54**:4, 37–46