

6º Encontro de Química de Alimentos, Lisboa

## CARACTERIZAÇÃO AROMÁTICA DE VINHOS DAS CASTAS *LOUREIRO* E *ALVARINHO*: EVOLUÇÃO DURANTE A CONSERVAÇÃO

José M. Oliveira<sup>1\*</sup>, J. Sousa Maia<sup>1</sup>, M. Odete Maia<sup>1</sup>; Raymond Baumes<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, 4710-057 Braga, Portugal

<sup>2</sup> Unité Mixte de Recherches Sciences pour l'Enologie, INRA-M, 2, Place Viala, 36060 Montpellier Cedex 01, France

\* contacto: [jmoliveira@deb.uminho.pt](mailto:jmoliveira@deb.uminho.pt)

### 1 INTRODUÇÃO

Os vinhos com direito a Denominação de Origem Vinhos Verdes são elaborados numa extensa Região Demarcada, contribuindo de forma significativa para a sua economia. Os brancos, aromáticos e frescos, bebem-se normalmente jovens mas, com a idade, perdem rapidamente as suas características florais e frutadas. Assim, com este trabalho, pretendeu-se efectuar a caracterização aromática de vinhos monovarietais elaborados a partir de duas das mais importantes variedades brancas da Região, *Loureiro* e *Alvarinho*, e simultaneamente estudar a sua evolução durante a sua conservação. Foram escolhidos três estágios: final da fermentação alcoólica, com 8 meses e com 20 meses de conservação.

### 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Vinificações: foram elaboradas microvinificações na Adega Experimental da Estação Vitivinícola Amândio Galhano (EVAG), para a vindima de 1999, recorrendo à tecnologia tradicional da Região dos Vinhos Verdes. As uvas *Loureiro* foram colhidas na sub-região de Lima, e as uvas *Alvarinho* foram vindimadas na sub-região de Monção. O mosto obtido por esmagamento, prensagem e sedimentação estática foi inoculado com levedura seca activa *Saccharomyces bayanus* QA23 tendo a fermentação decorrido a 18 °C. Após a fermentação, os vinhos foram colados com bentonite, corrigidos do SO<sub>2</sub> e estabilizados antes de engarrafar. A conservação foi efectuada à temperatura da Adega e ao abrigo da luz.

Obtenção dos extractos odoríferos: a 100 ml de vinho previamente centrifugados (25 min, FCR = 12225), filtrados sobre lâ-de-vidro e diluídos com água ultrapura para baixar o teor alcoólico volúmico (< 5 %) foram adicionados 10 µL de solução etanólica de padrão interno, 4-nonanol (Merk, ref. 818773), a 1,45 mg/mL. Os compostos odoríferos foram depois fixados numa resina XAD-2 (Supelco, 20-60 mesh, ref. 1-0357) previamente activada, sendo depois eluídos com 50 mL de uma mistura azeotrópica pentano-diclorometano 2:1 segundo o método

de Gunata *et al.*<sup>1</sup> Os extractos assim obtidos foram concentrados a 34 °C, por evaporação do solvente com rectificação em coluna de Vigreux, até cerca de 2 mL.

Identificação e quantificação dos compostos: os extractos aromáticos foram analisados num sistema GC-MS constituído por um cromatógrafo gasoso 3400 GC e um espectrómetro de massas *ion-trap* Varian Saturn II. A injeção foi de 1 µL (injector SPI) em duas colunas, CP-Wax 52 CB e CP-Wax 57 CB (50 m x 0,25 mm; df=0,2 µm).<sup>2</sup> Os compostos foram identificados por comparação dos seus espectros de massas e tempos de retenção com os de compostos puros ou, em último recurso, para um número reduzido de casos, com espectros publicados em bibliotecas electrónicas e tabelas de índices de retenção. Todos foram quantificados como equivalentes de 4-nonanol.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram identificados e quantificados 119 compostos odoríferos nos vinhos da casta *Loureiro* e 115 nos da casta *Alvarinho*, distribuídos por diversos grupos conforme se apresenta no Quadro I (entre parênteses indica-se o número de compostos identificados). A classificação em cada uma dos grupos teve em conta a natureza química do composto e as vias que conduzem à sua formação, por um lado, e a natureza do odor e o limiar de percepção olfactivo, por outro. A análise pormenorizada permite verificar que a variedade *Alvarinho* é mais rica que a *Loureiro* em álcoois, em ésteres etílicos de ácidos gordos, em acetatos de álcoois superiores e em fenóis voláteis. Por outro lado a variedade *Loureiro* possui teores mais elevados de compostos monoterpénicos (incluindo álcoois, óxidos e dióis), de ésteres etílicos de ácidos fixos e mais ligeiramente de compostos em C<sub>6</sub>.

Verifica-se que a evolução com o tempo dos vinhos das duas variedades não é semelhante, especialmente no que se refere à variação das concentrações álcoois monoterpénicos, em particular o linalol, acetatos de álcoois superiores e ésteres etílicos de ácidos gordos. Para a casta *Loureiro* o linalol apresenta teor máximo no final da fermentação alcoólica, diminuindo depois progressivamente durante a conservação do vinho para atingir concentrações desprezáveis ao fim de 20 meses. Por outro lado, nos vinhos da variedade *Alvarinho* este composto apresenta um máximo de concentração para 8 meses de conservação, evoluindo para teores mais modestos no vinho com 20 meses, valores no entanto superiores aos encontrados para a casta *Loureiro*. Os ésteres etílicos de ácidos gordos diminuem de forma progressiva e lenta, enquanto os acetatos de álcoois superiores diminuem de forma drástica. O

decréscimo acontece mais rapidamente para os vinhos *Loureiro* do que para os de *Alvarinho*, provavelmente devido ao *pH* mais baixo do primeiro que favorece as reacções de hidrólise.<sup>3</sup>

Quadro I Concentração, em µg/L, de cada grupo de compostos aromáticos dos vinhos *Loureiro* e *Alvarinho*, no final da fermentação alcoólica ( $V_1$ ), com 8 meses ( $V_2$ ) e com 20 meses ( $V_3$ ) de conservação

	<i>Loureiro</i>			<i>Alvarinho</i>		
	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_1$	$V_2$	$V_3$
Compostos em $C_6$ (5)	1214,3	1191,3	1466,0	1018,4	858,2	888,9
Álcoois (23)	88472,2	79575,5	97416,3	97052,2	89180,7	83727,2
Álcoois* (20)	1740,4	1272,8	1551,7	2055,8	1648,6	1590,2
Ésteres etílicos de ácidos gordos (9)	1332,3	1287,3	1067,6	1537,6	1705,5	1595,3
Ésteres etílicos de ácidos fixos (10)	966,0	7416,8	25189,5	439,5	6052,2	20484,2
Acetatos de álcoois superiores (7)	1591,0	491,7	84,6	2111,4	1101,0	223,3
Álcoois monoterpénicos (8)	213,3	269,9	167,5	94,9	217,5	143,6
Óxidos e dióis monoterpénicos (15)	423,4	575,2	652,5	87,3	302,4	384,5
Norisoprenóides em $C_{13}$ (13)	13,4	19,0	24,2	9,2	22,2	41,0
Fenóis voláteis (13)	162,7	53,0	60,3	365,8	121,4	94,9
Ácidos gordos voláteis (10)	8316,7	8389,1	8058,3	8905,4	9055,7	7749,9
Compostos carbonilados (4)	34,2	34,6	43,8	38,3	38,4	39,3
Diversos (2)	94,4	96,4	102,9	48,9	58,3	49,7

\* excepto 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol e 2-feniletanol

Os compostos em  $C_6$ , os álcoois e os ácidos gordos voláteis são mais ou menos estáveis enquanto os ésteres etílicos de ácidos fixos sofrem um aumento significativo da concentração durante os 20 meses de conservação, devido à sua esterificação química, mais pronunciado no caso do succinato de monoetilo, do succinato de dietilo e do malato de dietilo. No que respeita ao teor global de compostos monoterpénicos, para as duas castas, observa-se um aumento relativamente rápido entre  $V_1$  e  $V_2$ , provavelmente devido a uma hidrólise natural dos precursores, acompanhada por um rearranjo bem conhecido dos terpenos: formação de  $\alpha$ -terpineol, de Ho-trienol, de hidrato de linalol e de óxidos furânicos de linalol. Depois, entre  $V_2$  e  $V_3$ , estes efeitos continuam, mas a libertação dos álcoois monoterpénicos já não compensa o seu rearranjo, pelo que a sua concentração diminui. Os óxidos terpénicos aumentam de uma maneira geral durante a conservação dos vinhos, sendo o incremento mais acentuado no caso dos óxidos furânicos de linalol e do óxido de nerol (mais o hidrato de linalol e o (*Z*)-8-hidroxilinalol, no caso da casta *Alvarinho*). De uma maneira geral, o teor de todos os compostos norisoprenóides em  $C_{13}$  aumenta durante a conservação do vinho, com excepção da  $\beta$ -damascenona. Os fenóis voláteis registaram um decréscimo da sua concentração de  $V_1$  para  $V_2$ , tendo aumentado depois muito ligeiramente para  $V_3$  no caso do *Loureiro*. A diminuição foi provocada principalmente pelos teores de 4-vinilfenol e 4-vinilguaiacol já que a concentração dos restantes constituintes deste grupo se mantém aproximadamente constante, ou com ligeiro incremento de alguns no caso do *Loureiro*.

Os vinhos *Loureiro* e *Alvarinho* com 8 meses de conservação (tempo aconselhado para serem bebidos) apresentam teores em linalol, Ho-trienol e  $\alpha$ -terpineol próximos dos respectivos limiares de percepção o que lhes deve conferir um carácter floral.<sup>4,5,6,7</sup> O hexanoato de etilo e o octanoato de etilo contribuem também seguramente para o aroma frutado desses vinhos.<sup>8</sup> O acetato de isoamilo, com odor a banana, aparece em concentrações próximas do limiar de percepção apenas nos vinhos jovens *Alvarinho*, enquanto a  $\beta$ -damascenona parece contribuir de forma marcante para o carácter a fruto tropical e floral dos vinhos de ambas as variedades.<sup>5</sup> Os teores de álcoois superiores encontrados, inferiores a 300 mg/L, parecem influenciar também positivamente o aroma dos vinhos das duas variedades.<sup>9,10</sup>

Por outro lado, a abundância relativa dos isómeros (*E*) e (*Z*) do 3-hexeno-1-ol varia com a casta, sendo o (*E*) sempre superior ao (*Z*) para os vinhos *Loureiro*, acontecendo o inverso para os de *Alvarinho*. Pôde-se verificar ainda que o valor do quociente entre o isómero (*E*) e o isómero (*Z*) é aproximadamente constante, 6,1 a 6,7 para *Loureiro* e 0,6 a 0,7 para *Alvarinho*. Os resultados obtidos parecem assim indicar, tal como referem Nicolini *et al.*<sup>11</sup>, a possibilidade de diferenciar os vinhos destas duas variedades.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 GÜNATA, Y.Z.; BAYONOVE, C.L.; BAUMES, R.L.; CORDONNIER, R.E., 1985. The aroma of grapes. I. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some aroma components. *J. Chromatogr.*, 331: 83-90
- 2 OLIVEIRA, J.M., 2000. Aromas varietais e de fermentação determinantes da tipicidade das castas *Loureiro* e *Alvarinho*, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho
- 3 RAMEY, D.D.; OUGH, C.S., 1980. Volatile ester hydrolysis or formation during model solutions and wines. *J. Agric. Food Chem.*, 28 (5): 928-934
- 4 RIBERAU-GAYON, P.; BOIDRON, J.-N.; TERRIER, A., 1975. Aroma of Muscat grape varieties. *J. Agric. Food Chem.*, 23 (6): 1042-1047
- 5 RIBERAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D., 2000. Varietal aroma. In: *Handbook of Enology. Volume 2 – The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments*, John Wiley & Sons Ltd., pp. 187-206
- 6 SIMPSON, R.F., 1978. 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene: an important contributor to the bottle aged bouquet of wine. *Chem. Ind.*, 1: 37
- 7 SIMPSON, R.F., 1979. Some important aroma components of white wine. *Food Technology in Australia*: 516-522
- 8 MEILGAARD, M.C., 1975. Flavor chemistry of beer. Part II: flavor and threshold of 239 aroma volatiles. *MBAA Technical Quarterly*, 12 (3): 151-168
- 9 RAPP, A.; MANDERY, H., 1986. Wine aroma. *Experientia*, 42: 873-884
- 10 RAPP, A.; VERSINI, G., 1995. Influence of nitrogen compounds in grapes on aroma compounds of wines. In: G. Charalambous (Ed.), 8<sup>th</sup> *International Flavor Conference, Food Flavors: Generation, Analysis and Process Influence*, Cos, Greece, 6-8 July, Elsevier, pp. 1659-1694
- 11 NICOLINI, G.; VERSINI, G.; AMADEI, E.; MARCHIO, M., 1996. 3-hexen-1-ol isomers in Müller-Thurgau wines: a "varietal" characteristic affected by must sulfiting time. *Vitis*, 35 (3): 147-148