



Universidade do Minho

Oliveira, J. M.

Aromas varietais e de fermentação determinantes da tipicidade das castas Loureiro e Alvarinho

<http://hdl.handle.net/1822/53>

Metadados

Data de Publicação 2001-09-21

Resumo Os vinhos com direito a Denominação de Origem Vinhos Verdes são elaborados numa extensa Região Demarcada contribuindo de forma bastante significativa para a sua economia. Os brancos são vinhos que normalmente se bebem jovens e que pelas suas características aromáticas peculiares obtiveram já um lugar de destaque no mercado. Sabe-se, no entanto, que os vinhos perdem rapidamente as suas características aromáticas com a idade. Os conhecimentos sobre a composição aromática de vinhos elaborados com ...

The wines with Appellation Vinhos Verdes are produced in a large Demarcated Region, being an important contribution to the local economy. The white wines are usually drunk young. Their peculiar characteristics gave them a unique place in the wine market. It's well known, however, that aging makes them lose quickly their aromatic characteristics. The knowledge about the aromatic composition of the wines produced with the recommended grape varieties for the Vinhos Verdes Region is still very inci...

Tipo doctoralThesis

Esta página foi gerada automaticamente em 2015-01-08T18:29:12Z com informação proveniente do RepositóriUM

JOSÉ MARIA MARQUES OLIVEIRA

**AROMAS VARIETAIS E DE FERMENTAÇÃO
DETERMINANTES DA TIPICIDADE DAS
CASTAS *LOUREIRO* E *ALVARINHO***



UNIVERSIDADE DO MINHO

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA BIOLÓGICA

2000

José Maria Marques Oliveira

**Aromas Varietais e de Fermentação Determinantes da
Tipicidade das Castas *Loureiro* e *Alvarinho***

Dissertação apresentada para obtenção do grau de
Doutor em Engenharia Química e Biológica pela
Universidade do Minho



Universidade do Minho
Escola de Engenharia
Departamento de Engenharia Biológica
2000

*Provas de Doutoramento Realizadas
em 21 de Setembro de 2001*

Constituição do Júri

*Presidente: Doutor **Carlos António Alves Bernardo**, Professor Catedrático da Universidade do Minho*

Vogais:

*Doutor **Víctor Armando Pereira de Freitas**, Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*

*Doutora **Esperanza Fernández Gómez**, Professora Titular de Química Analítica da Faculdade de Ciências de Ourense, Universidade de Vigo*

*Doutor **Raymond Lucien Baumes**, Directeur de Recherche de L'Unité Mixte de Recherches Sciences pour l'Enologie, Institut National de la Recherche Agronomique de Montpellier*

*Doutora **Maria Odete Lopes da Silva Maia**, Professora Associada da Universidade do Minho*

*Doutor **Manuel José Magalhães Gomes Mota**, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho*

*Engenheiro **José Barros de Sousa Maia**, Investigador do Centro de Engenharia Biológica da Universidade do Minho*

Tese realizada sob orientação de:

Doutora Maria Odete Lopes da Silva Maia

Professora Associada do Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho

Preâmbulo

O gosto pela biotecnologia manifestou-se desde os tempos de estudante do ensino secundário, quando escolhi como primeira opção de acesso ao ensino universitário a Licenciatura em Engenharia Biológica, na Universidade do Minho. Foi nesta Universidade, na Secção de Engenharia Biológica, que iniciei a carreira académica logo após a conclusão da referida Licenciatura. A investigação no domínio da enologia, e particularmente da composição aromática dos vinhos, vem já dos tempos de estudante finalista aquando da realização do estágio de fim de curso sobre o tema, na altura orientado pela Doutora Odete Maia, supervisora actual deste trabalho de doutoramento. Desde então a Doutora Odete Maia, que também foi orientadora nas Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, tem sabiamente guiado os meus trabalhos de investigação, tendo os seus ensinamentos e encorajamento constantes sido fundamentais para a minha formação académica e científica.

É na qualidade de seu orientando que quero expressar o meu mais sincero agradecimento à Doutora Odete Maia, pelas condições de trabalho que me proporcionou, pela disponibilidade demonstrada e pela paciência com que combateu o meu pessimismo nalgumas fases do trabalho.

Aos Engenheiros José Sousa Maia e Joaquim Arantes desejo manifestar um profundo reconhecimento por toda a sua amizade, estímulo, ensinamentos e pela forma como sempre souberam inculcar em mim o gosto pela matéria-prima constante deste trabalho, as uvas e o vinho.

A concretização deste trabalho deve-se também à contribuição de várias pessoas e entidades, a quem quero manifestar os meus agradecimentos.

Aos Directores do Departamento de Engenharia Biológica, Professor Luís de Melo, Professor Manuel Mota e Professor José Teixeira, e ao Doutor Armando Venâncio, Director do Laboratório de Tecnologia Alimentar, pelas facilidades concedidas durante a execução deste trabalho.

Ao Doutor Claude Bayonove, Director do *Laboratoire des Arômes et Substances Naturelles, Institut des Produits de la Vigne, INRA de Montpellier*, agradeço todas as facilidades concedidas no acolhimento e na realização de parte do trabalho laboratorial. Agradeço ainda ao Jean-Paul Lepoutre e à Daniëlle Mascré, Técnicos Superiores daquela instituição toda a paciência, amizade e disponibilidade no ensinamento e posterior ajuda, à distância, em tudo o que diz respeito às técnicas analíticas usadas no doseamento dos compostos aromáticos. A todas as pessoas que trabalharam comigo naquele laboratório o meu obrigado.

Ao Doutor Raymond Baumes quero expressar um profundo agradecimento por toda a sabedoria oferecida, primeiro na orientação de parte do trabalho experimental, e depois na interpretação e organização dos resultados obtidos, sem a qual o trabalho aqui apresentado não teria a mesma qualidade.

Um agradecimento também para os proprietários da Casa da Tapada Sociedade Agrícola Lda., Solar de Serrade e Quinta da Lagoa Verde bem como para os Directores da Adega Cooperativa Regional de Monção e da Estação Vitivinícola Amândio Galhano por toda a colaboração na cedência das uvas para estudo. Agradeço ainda ao Director da Estação Vitivinícola Amândio Galhano, Eng.º João Garrido, as facilidades concedidas na recolha de amostras e elaboração dos vinhos e ao Eng.º Fernando Moura pela supervisão nas microvinificações. Um obrigado especial à Eng.ª Maria José Pereira por todo o apoio dado nos trabalhos efectuados na EVAG, e também à Eng.ª Teresa Mota pela a disponibilidade de dados.

Gostaria também de agradecer à Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes, em nome dos seus Directores de Laboratório, Doutor Miguel Cabral e Dr. António Cerdeira, pela realização das análises físico-químicas dos vinhos e pelas condições colocadas à disposição para a execução das provas organolépticas.

Aos provadores, Dr. António Cerdeira, Eng.º Carlos Magalhães, Eng.º Duarte Costa Pereira, Eng.º Fernando Moura, Sr. José Carneiro, Eng.º José Ferrão, Sr. José Pinheiro, Eng.º José Sousa Maia, Eng.º Joaquim Arantes e Eng.º Varajão Gonçalves, o meu agradecimento pela sua preciosa colaboração.

Ao Professor Pedro Oliveira agradeço toda a ajuda prestada no tratamento estatístico dos resultados.

Não posso deixar de agradecer também à Dra. Eduarda Ferreira da Divisão de Produção Agrícola da Direcção Regional de Agricultura de Entre Douro e Minho os seus conselhos e a disponibilidade demonstrada na análise dos solos correspondentes aos locais de amostragem das uvas.

À Isabel Belo, à Lucília Domingues e ao João Peixoto estou grato pela sua amizade e pela cuidadosa revisão do texto.

A todos os colegas do DEB e do CEB quero agradecer o companheirismo, a ajuda e o estímulo. Aos funcionários do Departamento de Engenharia Biológica, agradeço toda a ajuda e, principalmente, a simpatia e amabilidade sempre presentes.

Por fim, mas não menos importante, é com carinho que agradeço à Sandra e à Mariana toda a compreensão e paciência com que acompanharam todas as fases da realização deste trabalho. O incentivo e as palavras de encorajamento foram fundamentais para a sua prossecução nos momentos de maior tensão.

Sumário

Os vinhos com direito a Denominação de Origem Vinhos Verdes são elaborados numa extensa Região Demarcada contribuindo de forma bastante significativa para a sua economia. Os brancos são vinhos que normalmente se bebem jovens e que pelas suas características aromáticas peculiares obtiveram já um lugar de destaque no mercado. Sabe-se, no entanto, que os vinhos perdem rapidamente as suas características aromáticas com a idade.

Os conhecimentos sobre a composição aromática de vinhos elaborados com as castas recomendadas na Região dos Vinhos Verdes são ainda muito incipientes pelo que se iniciou de forma sistemática o estudo com duas das mais importantes variedades da Região, a casta *Loureiro* e a casta *Alvarinho*. Foi efectuado um rastreio exaustivo dos compostos aromáticos presentes nas uvas das duas variedades na forma aromática livre, bem como o potencial aromático presente na forma glicosilada. De modo a consolidar os resultados, as duas castas foram estudadas durante três vindimas e em duas sub-regiões, tendo sido escolhido um terceiro local para a casta *Alvarinho* devido às características particulares do solo. Na última vindima foram elaborados vinhos monovarietais para cada local em estudo, segundo os processos tradicionais da Região. Os compostos aromáticos foram determinados nos mostos e nos vinhos com cerca de 8 meses, tempo aconselhado para serem bebidos. Foi também estudada a evolução aromática de vinhos das duas variedades em função do tempo de conservação, comparando-se a sua composição em três diferentes estágios (final da fermentação alcoólica, ao fim de 8 meses e com 20 meses de idade). Foi ainda estudado o efeito da adição de um preparado enzimático comercial com capacidade para hidrolisar as agliconas aromáticas glicosiladas. Todos os vinhos com 8 meses e 20 meses foram sujeitos a uma prova organoléptica.

Concluiu-se que é possível distinguir os vinhos das duas variedades através da razão das concentrações dos isómeros (*E*) e (*Z*) do 3-hexeno-1-ol, na fracção livre, e dos isómeros (*E*) e (*Z*) do 8-hidroxilinalol, na fracção glicosilada. O aroma livre das uvas *Loureiro* é constituído por teores de linalol superiores ao seu limiar de percepção, o que permite classificar esta variedade como aromática. A variedade *Alvarinho* apenas possui concentrações importantes de linalol na fracção glicosilada. Ambas as variedades contêm uma reserva de compostos aromáticos sob a forma de agliconas glicosiladas susceptível de ser tecnologicamente explorada. Nas uvas, o valor médio da razão das concentrações em compostos terpénicos na fracção glicosilada e na fracção livre é de cerca de 1 para a casta *Loureiro* e de cerca de 7 para a variedade *Alvarinho*. Os vinhos evoluíram de modo diferente para as duas variedades, diminuindo os ésteres etílicos de ácidos gordos e os acetatos de álcoois superiores mais rapidamente para o de *Loureiro*; o linalol diminuiu progressivamente para a casta *Loureiro*, tendo atingido um máximo, para o vinho *Alvarinho*, ao fim de 8 meses de conservação. A soma de linalol, Ho-trienol e α -terpineol parece desempenhar papel importante na definição aromática dos vinhos com 8 meses das duas variedades.

Abstract

The wines with Appellation *Vinhos Verdes* are produced in a large Demarcated Region, being an important contribution to the local economy. The white wines are usually drunk young. Their peculiar characteristics gave them a unique place in the wine market. It's well known, however, that aging makes them lose quickly their aromatic characteristics.

The knowledge about the aromatic composition of the wines produced with the recommended grape varieties for the *Vinhos Verdes* Region is still very incipient and, for that reason, this work aimed the systematic study of two of the most important varieties of the Region, *Loureiro* and *Alvarinho*. An exhaustive research was implemented on the grape aromatic compounds of both varieties, either in the free aromatic form or the aromatic potential in the glycosidically bound form. To ensure accurate results, both varieties were studied for three vintages with grapes from two different sub-regions. A third place was chosen for the *Alvarinho* variety, due to the particular soil characteristics. In the last vintage were produced monovarietal wines, for each studied zone, following the regional traditional procedures. The aromatic compounds were determined both in the musts and the wines with about 8 months, the advised time for the wines to be drunk. The aromatic evolution of wines of both varieties as a function of the conservation time was also studied by comparing their composition in three different stages (end of the alcoholic fermentation, after 8 months and being 20 months old). It was also studied the effect of the addition of a commercial enzymatic product, with ability to hydrolyse the aromatic aglycons. All the wines with 8 months and 20 months of age were submitted to a sensorial analysis.

The conclusion was that it is possible to distinguish between the wines from the two varieties through the concentration ratio of (*E*) and (*Z*) isomers of 3-hexen-1-ol, for the free fraction, and the isomers (*E*) and (*Z*) of 8-hydroxy-linalool, for the bound fraction. The free aroma from *Loureiro* grapes is based on quantities of linalool above its perception threshold, which allows classifying this cultivar among the aromatic varieties. The *Alvarinho* variety has important linalool concentrations only for the bound fraction. Both varieties have an aromatic compounds reserve in the form of glycosilated precursors, that may be technologically explored. The mean value for the concentration ratio of berries terpenic compounds in the bound fraction and in the free fraction is about 1 for the *Loureiro* variety and about 7 for *Alvarinho*'s. The wines from the two varieties had different evolutions: the ethyl esters and the acetates of higher alcohols diminished more quickly for *Loureiro*; the linalool diminished progressively for *Loureiro* and, for *Alvarinho* wine, it reaches its maximum value after 8 months of conservation. The sum of linalool, Ho-trienol and α -terpineol seems to play an important role in the aromatic definition of the 8-month wines of both varieties.

Índice

PREÂMBULO

SUMÁRIO

ABSTRACT

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

pág.

I – INTRODUÇÃO	15
1 ENQUADRAMENTO GERAL	16
1.1 MOTIVAÇÃO E OBJECTIVOS.....	16
1.2 ESTRUTURA DA TESE	18
2 A REGIÃO DEMARCADA DOS VINHOS VERDES.....	20
2.1 DELIMITAÇÃO E SUB-REGIÕES PRODUTORAS.....	20
2.2 DENOMINAÇÃO DE ORIGEM <i>VINHO VERDE</i>	21
2.2.1 <i>Historial</i>	21
2.2.2 <i>Vinho Verde branco</i>	23
2.3 CARACTERIZAÇÃO SÓCIO-ECONÓMICA DA REGIÃO.....	24
2.4 FACTORES NATURAIS.....	26
2.4.1 <i>Clima e relevo</i>	26
2.4.2 <i>Geologia e solos</i>	27
2.5 FACTORES HUMANOS (ASPECTOS FITOTÉCNICOS).....	27
2.5.1 <i>Amanhos da vinha</i>	27
2.5.2 <i>Sistemas de condução</i>	28
2.6 AS CASTAS	29
2.6.1 <i>A variedade Loureiro</i>	30
2.6.2 <i>A variedade Alvarinho</i>	30
2.7 TECNOLOGIA DE VINIFICAÇÃO	31
3 COMPOSTOS AROMÁTICOS DAS UVAS E DOS VINHOS	33
3.1 CLASSIFICAÇÃO E ORIGEM	33
3.2 AROMAS VARIETAIS.....	35

3.2.1	<i>Terpenóis</i>	36
3.2.1.1	Biossíntese dos terpenóides.....	36
3.2.1.2	Principais terpenos odoríferos nas uvas e no vinho	38
3.2.1.3	Teores em terpenóis nas uvas e nos vinhos	40
3.2.1.4	Localização no bago e evolução com a maturação	41
3.2.2	<i>Metoxipirazinas</i>	41
3.2.3	<i>Tióis voláteis</i>	43
3.2.4	<i>Norisoprenóides em C₁₃</i>	44
3.2.5	<i>Precusores de aromas varietais</i>	46
3.2.5.1	Monoterpenos	47
3.2.5.2	Polióis terpénicos	47
3.2.5.3	Ácidos gordos.....	49
3.2.5.4	Carotenóides e derivados voláteis	49
3.2.5.5	Glicosídeos.....	51
3.2.5.6	Ácidos fenólicos.....	54
3.2.5.7	S-conjugados de cisteína	55
3.2.6	<i>Discriminação de variedades</i>	56
3.3	AROMAS DE ORIGEM PRÉ-FERMENTATIVA.....	57
3.4	AROMAS DE ORIGEM FERMENTATIVA.....	58
3.4.1	<i>Álcoois superiores</i>	59
3.4.2	<i>Ácidos gordos voláteis e seus ésteres</i>	61
3.4.3	<i>Compostos sulfurados</i>	64
3.4.4	<i>Outros compostos</i>	66
3.4.4.1	Polióis	66
3.4.4.2	Compostos carbonilados	66
3.4.4.3	Compostos azotados	67
3.4.4.4	Lactonas	67
3.4.4.5	Fenóis voláteis	68
3.5	EVOLUÇÃO DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS DURANTE A CONSERVAÇÃO E ARMAZENAMENTO DOS VINHOS.....	68
3.5.1	<i>Ésteres e álcoois superiores</i>	69
3.5.2	<i>Compostos monoterpénicos</i>	69
3.5.3	<i>Norisoprenóides em C₁₃</i>	71
3.5.4	<i>Fenóis voláteis</i>	72
3.5.5	<i>Compostos sulfurados</i>	74
3.5.6	<i>Derivados furfurais</i>	74
3.6	EXPLORAÇÃO TECNOLÓGICA DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS	75
3.6.1	<i>Qualidade da vindima</i>	75
3.6.2	<i>Operações pré-fermentativas</i>	76
3.6.2.1	Contacto pelicular.....	76
3.6.2.2	Prensagem.....	77
3.6.2.3	Clarificação.....	78
3.6.3	<i>Fermentação alcoólica</i>	79

3.6.4	<i>Uso de enzimas comerciais</i>	81
3.6.5	<i>Conservação do vinho</i>	83
II - MATERIAIS E METODOLOGIAS		85
4	PLANO EXPERIMENTAL	86
5	IDENTIFICAÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM	87
5.1	NOMENCLATURA ATRIBUÍDA ÀS AMOSTRAS	87
5.2	CARACTERÍSTICAS DAS VINHAS	88
5.3	CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS	89
6	COLHEITA, TRATAMENTO E PRESERVAÇÃO DAS UVAS	90
7	ELABORAÇÃO DOS VINHOS E ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS	91
8	CARACTERIZAÇÃO DAS UVAS, MOSTOS E VINHOS	94
8.1	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	94
8.2	COMPOSTOS AROMÁTICOS	94
8.2.1	<i>Preparação dos solventes, lâ-de-vidro e auxiliares de ebulição</i>	<i>94</i>
8.2.2	<i>Preparação da resina Amberlite XAD-2</i>	<i>95</i>
8.2.3	<i>Preparação e concentração de soluções e suspensões</i>	<i>96</i>
8.2.4	<i>Extração dos compostos aromáticos</i>	<i>96</i>
8.2.4.1	<i>Preparação da coluna para extração</i>	<i>96</i>
8.2.4.2	<i>Preparação dos sumos, mostos e vinhos</i>	<i>96</i>
8.2.4.3	<i>Extração dos compostos aromáticos das fracção livre e glicosilada</i>	<i>97</i>
8.2.4.4	<i>Preparação dos extractos para análise</i>	<i>98</i>
8.2.5	<i>Análises cromatográficas</i>	<i>99</i>
8.2.6	<i>Identificação e quantificação dos compostos aromáticos</i>	<i>99</i>
8.3	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	100
9	ANÁLISE SENSORIAL	101
9.1	SUMOS DE UVA	101
9.2	VINHOS	102
III - RESULTADOS E DISCUSSÃO		105
10	CARACTERIZAÇÃO DA VARIEDADE LOUREIRO	106
10.1	UVAS	106
10.1.1	<i>Características físico-químicas</i>	<i>106</i>
10.1.2	<i>Caracterização aromática</i>	<i>107</i>
10.1.2.1	<i>Fracção livre</i>	<i>107</i>
10.1.2.2	<i>Fracção glicosilada</i>	<i>115</i>
10.2	MOSTOS E VINHOS	123
10.2.1	<i>Características físico-químicas</i>	<i>123</i>

10.2.2	<i>Caracterização aromática</i>	124
10.2.2.1	Fracção livre.....	124
10.2.2.2	Fracção glicosilada	140
10.2.3	<i>Características organolépticas</i>	145
11	CARACTERIZAÇÃO DA VARIEDADE <i>ALVARINHO</i>	148
11.1	UVAS	148
11.1.1	<i>Características físico-químicas</i>	148
11.1.2	<i>Caracterização aromática</i>	149
11.1.2.1	Fracção livre.....	149
11.1.2.2	Fracção glicosilada	156
11.2	MOSTOS E VINHOS	165
11.2.1	<i>Características físico-químicas</i>	165
11.2.2	<i>Caracterização aromática</i>	166
11.2.2.1	Fracção livre.....	166
11.2.2.2	Fracção glicosilada	182
11.2.3	<i>Características organolépticas</i>	188
12	COMPARAÇÃO DAS VARIEDADES <i>LOUREIRO</i> E <i>ALVARINHO</i>	191
12.1	COMPOSTOS AROMÁTICOS DAS UVAS	191
12.2	COMPOSTOS AROMÁTICOS DOS MOSTOS E DOS VINHOS	198
IV	- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO	209
13	PRINCIPAIS CONCLUSÕES	210
14	PERSPECTIVAS DE TRABALHO	214
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	217
	APÊNDICES	
	A. CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS	A.1
	B. ESTRATÉGIA UTILIZADA NA PROVA DOS VINHOS	A.5
	C. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS VINHOS V₂	A.7
	D. DADOS METEOROLÓGICOS PARA OS ANOS DE 1996, 1997 E 1998	A.9
	E. RELATÓRIOS AGRONÓMICOS DOS ANOS DE 1996, 1997 E 1998	A.15
	F. PRODUÇÕES NAS VINDIMAS DE 1996, 1997 E 1998	A.17
	G. ESPECTROS DE MASSAS	A.19
	H. ANÁLISE DA VARIÂNCIA DOS RESULTADOS DAS PROVAS	A.27

Lista de Tabelas

	pág.
Tabela 2.1 Castas brancas permitidas para elaboração de vinhos com direito à designação de sub-região produtora	29
Tabela 3.1 Alguns compostos terpênicos identificados nas uvas e nos vinhos.....	39
Tabela 3.2 Odor e limiar de percepção de alguns dos álcoois e óxidos monoterpênicos mais importantes do aroma da uva e do vinho	39
Tabela 3.3 Classificação de algumas variedades de <i>Vitis vinifera</i> baseada no teor em monoterpenos totais (livres + glicosilados).....	40
Tabela 3.4 Limiares de percepção, descritores olfactivos e teores das principais metoxipirazinas encontradas nos vinhos.....	42
Tabela 3.5 Limiares de percepção, odores e teores, nalguns vinhos, dos principais tióis voláteis favoráveis à qualidade	44
Tabela 3.6 Concentrações de β -damascenona e de β -ionona em vários vinhos, e respectivos limiares de percepção	46
Tabela 3.7 Aminoácidos precursores de alguns álcoois superiores do vinho pelo mecanismo de Ehrlich e metabolitos intermediários	60
Tabela 3.8 Limiares de diferença e descritores aromáticos de alguns álcoois superiores do vinho	61
Tabela 3.9 Limiares olfactivos, descritores aromáticos e teores de alguns ácidos gordos voláteis presentes nos vinhos.....	63
Tabela 3.10 Limiares olfactivos, descritores aromáticos e teores de alguns ésteres presentes no vinho.....	63
Tabela 3.11 Limiares olfactivos e descritores aromáticos de alguns compostos sulfurados dos vinhos.....	65
Tabela 5.1 Nomenclatura atribuída às amostras da variedade Loureiro.....	87
Tabela 5.2 Nomenclatura atribuída às amostras da variedade Alvarinho	88
Tabela 5.3 Características das vinhas Loureiro e Alvarinho.....	88
Tabela 6.1 Datas das vindimas para os anos de 1996, 1997 e 1998 para cada amostra	90
Tabela 8.1 Temperaturas do forno, do injectador e da linha de transferência utilizadas nas análises cromatográficas.....	99
Tabela 10.1 Características gerais das uvas e dos sumos das duas amostras Loureiro, L _{CT} e L _{AV} , para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.....	106
Tabela 10.2 Teor médio e intervalo de confiança dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta Loureiro para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.....	108
Tabela 10.3 Percentagem de cada grupo de compostos aromáticos da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C ₆), nas duas amostras da variedade Loureiro, L _{CT} e L _{AV} , para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.....	112
Tabela 10.4 Teor médio e intervalo de confiança das agliconas aromáticas da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta Loureiro para as vindimas de 1996, 1997 e 1998	116
Tabela 10.5 Percentagem de cada grupo de agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade Loureiro, L _{CT} e L _{AV} , para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.....	121
Tabela 10.6 Características gerais dos mostos Loureiro	123
Tabela 10.7 Características físico-químicas dos vinhos Loureiro com 8 meses (V ₂).....	124
Tabela 10.8 Teor médio e intervalo de confiança dos compostos voláteis da fracção livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V ₁ , V ₂ e V ₃ da casta Loureiro para a vindima de 1998.....	126

Tabela 10.9 Teor médio e intervalo de confiança das agliconas aromáticas da fracção glicosilada do aroma dos mostos (M) e dos vinhos com 8 meses de conservação (V_2) da casta Loureiro, para a vindima de 1998	142
Tabela 10.10 Caracterização organoléptica dos vinhos Loureiro com 8 meses (V_2) e com 20 meses (V_3) de conservação, através da mediana de cada atributo de prova e da média atribuída à classificação final.....	146
Tabela 11.1 Características gerais das uvas e dos sumos das três amostras Alvarinho, A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} , para as vindimas de 1996, 1997 e 1998	148
Tabela 11.2 Teor médio e intervalo de confiança dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta Alvarinho para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.....	150
Tabela 11.3 Percentagem de cada grupo de compostos aromáticos da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C_0), nas três amostras da variedade Alvarinho, A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} , para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.....	154
Tabela 11.4 Teor médio e intervalo de confiança das agliconas aromáticas da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta Alvarinho para as vindimas de 1996, 1997 e 1998	158
Tabela 11.5 Percentagem de cada grupo de agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas nas três amostras da variedade Alvarinho, A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} para as vindimas de 1996, 1997 e 1998	162
Tabela 11.6 Características gerais dos mostos Alvarinho.....	165
Tabela 11.7 Características físico-químicas dos vinhos Alvarinho com 8 meses (V_2)	166
Tabela 11.8 Teor médio e intervalo de confiança dos compostos voláteis da fracção livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V_1 , V_2 e V_3 da casta Alvarinho para a vindima de 1998.....	168
Tabela 11.9 Teor médio e intervalo de confiança das agliconas aromáticas da fracção glicosilada do aroma dos mostos (M) e dos vinhos com 8 meses de conservação (V_2) da casta Alvarinho, para a vindima de 1998.....	184
Tabela 11.10 Caracterização organoléptica dos vinhos Alvarinho com 8 meses (V_2) e com 20 meses (V_3) de conservação, através da mediana de cada atributo de prova e da média atribuída à classificação final.....	189
Tabela 12.1 Percentagem média e desvio padrão dos grupos de compostos aromáticos para as vindimas de 1996, 1997 e 1998, respeitantes à fracção livre (excepto compostos em C_0) e à fracção glicosilada do aroma das uvas Loureiro e Alvarinho.....	194
Tabela 12.2 Valor médio da razão das concentrações de compostos terpénicos na fracção livre e na fracção glicosilada, e respectivo desvio padrão para as uvas das amostras Loureiro e Alvarinho nas vindimas de 1996, 1997 e 1998.....	196
Tabela 12.3 Concentração dos isómeros (E) e (Z) do 3-hexeno-1-ol e valor do quociente entre os dois para todos os vinhos das variedades Loureiro e Alvarinho.....	202
Tabela A.1 Métodos utilizados na determinação dos parâmetros que caracterizam os solos.....	A.1
Tabela A.2 Características dos solos correspondentes às amostras de Alvarinho.....	A.2
Tabela A.3 Características dos solos correspondentes às amostras de Loureiro	A.3
Tabela B.1 Códigos de prova atribuídos aos vinhos.....	A.5
Tabela B.2 Ordem de apresentação dos vinhos Loureiro a cada provador.....	A.5
Tabela B.3 Ordem de apresentação dos vinhos Alvarinho a cada provador.....	A.6
Tabela B.4 Tabela de correspondências da classificação dos atributos	A.6
Tabela C.1 Características físico-químicas gerais dos vinhos V_2 , Loureiro e Alvarinho.....	A.7
Tabela D.1 Dados meteorológicos para Monção, Viana do Castelo, Arcos de Valdevez (EVAG) e Braga para o ano de 1996.....	A.10
Tabela D.2 Dados meteorológicos para Monção, Viana do Castelo, Arcos de Valdevez (EVAG) e Braga para o ano de 1997.....	A.11
Tabela D.3 Dados meteorológicos para Monção, Viana do Castelo, Arcos de Valdevez (EVAG) e Braga para o ano de 1998.....	A.12
Tabela E.1 Quadro-resumo das características das colheitas para os anos de 1996, 1997 e 1998	A.15

Tabela F.1 Produção de uvas (em quilogramas) nos locais de amostragem das variedades Loureiro e Alvarinho, para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.....A.17

Tabela F.2 Produção de vinho (em litros) nalguns concelhos da Região dos Vinhos Verdes nas vindimas de 1996, 1997 e 1998.....A.18

Lista de Figuras

	pág.
<i>Figura 2.1 Região Demarcada dos Vinhos Verdes.</i>	21
<i>Figura 3.1 Sequência tecnológica da produção de vinho e sua relação com os diferentes tipos de aroma.</i>	35
<i>Figura 3.2 Potencial aromático da uva.</i>	36
<i>Figura 3.3 Biossíntese dos terpenóides nas plantas.</i>	38
<i>Figura 3.4 Principais metoxipirazinas encontradas nas uvas e nos vinhos.</i>	41
<i>Figura 3.5 Degradação dos carotenóides conduzindo à formação dos norisoprenóides em C₉, C₁₀, C₁₁ e C₁₃.</i>	45
<i>Figura 3.6 Principais famílias dos derivados norisoprenóides em C₁₃ nas uvas.</i>	45
<i>Figura 3.7 Principais monoterpenóis e derivados identificados nas uvas e no vinho.</i>	47
<i>Figura 3.8 Hidrólise ácida de alguns polióis da uva.</i>	48
<i>Figura 3.9 Evolução dos carotenóides e dos norisoprenóides em C₁₃ ao longo da maturação em uvas da casta Muscat d'Alexandrie.</i>	51
<i>Figura 3.10 Glicosídeos e algumas das agliconas encontrados na uva.</i>	52
<i>Figura 3.11 Mecanismo da hidrólise enzimática dos precursores glicosilados.</i>	53
<i>Figura 3.12 Percentagem relativa de diversos glicosídeos em algumas variedades de uva.</i>	54
<i>Figura 3.13 Libertação dos tióis aromáticos a partir dos S-conjugados de cisteína por acção de uma β-liase.</i>	56
<i>Figura 3.14 Formação por via enzimática dos aldeídos e dos álcoois em C₆ a partir dos precursores da uva.</i>	57
<i>Figura 3.15 Derivação dos compostos aromáticos pelas leveduras a partir dos açúcares, aminoácidos e enxofre.</i>	59
<i>Figura 3.16 Via de Erlich para a formação de álcoois superiores a partir dos aminoácidos.</i>	60
<i>Figura 3.17 Algumas modificações moleculares dos terpenóis em meio ácido.</i>	71
<i>Figura 3.18 Esquema da formação dos fenóis voláteis durante a vinificação e conservação do vinho.</i>	73
<i>Figura 7.1 Esquema geral da sequência tecnológica usada nas vinificações.</i>	92
<i>Figura 8.1 Sequência da extração dos compostos aromáticos das frações livre e glicosilada após adsorção em resina XAD-2.</i>	97
<i>Figura 8.2 Concentração do extracto com rectificação em coluna de Vigreux até 2 mL e em coluna de Dufton até 200 μL.</i>	98
<i>Figura 9.1 Ficha de prova - teste triangular - utilizada para diferenciação dos sumos Loureiro e Alvarinho.</i>	101
<i>Figura 9.2 Ficha descritiva utilizada na prova organoléptica dos vinhos Loureiro e Alvarinho.</i>	103
<i>Figura 10.1 Teores em compostos aromáticos (excepto compostos em C₆), por grupos, da fracção livre do aroma das uvas da casta Loureiro para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.</i>	111
<i>Figura 10.2 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para os compostos da fracção livre do aroma das uvas Loureiro nas vindimas de 1996, 1997 e 1998.</i>	114
<i>Figura 10.3 Teores, por grupos, em agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas da casta Loureiro para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.</i>	120
<i>Figura 10.4 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para as agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas Loureiro nas vindimas de 1996, 1997 e 1998.</i>	122

Figura 10.5 Concentração de cada grupo de compostos aromáticos nos sumos de uva e nos mostos das amostras de Loureiro, L_{CT} e L_{AV} .	133
Figura 10.6 Concentração de cada grupo de compostos aromáticos nos vinhos L_{CT} , L_{AV} e L_{AVE} da casta Loureiro com 8 meses de conservação (V_2).	135
Figura 10.7 Evolução da concentração dos compostos aromáticos no vinho L_{AV} , do final da fermentação (V_1) para 8 meses (V_2) e 20 meses (V_3) de conservação.	138
Figura 10.8 Concentração dos diferentes grupos de agliconas aromáticas da fracção glicosilada dos sumos de uva e dos mostos das amostras L_{CT} e L_{AV} .	141
Figura 10.9 Concentração dos diversos grupos de agliconas aromáticas nos sumos de uva, nos mostos e nos vinhos V_2 , enzimado e testemunho, da amostra L_{AV} .	145
Figura 10.10 Representação gráfica da evolução da classificação final média dos vinhos Loureiro, dos 8 meses para os 20 meses.	147
Figura 11.1 Teores em compostos aromáticos (excepto compostos em C_6), por grupos, da fracção livre do aroma das uvas da casta Alvarinho para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.	153
Figura 11.2 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para os compostos da fracção livre do aroma das uvas Alvarinho nas vindimas de 1996, 1997 e 1998.	156
Figura 11.3 Teores, por grupos, em agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas da casta Alvarinho para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.	157
Figura 11.4 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para as agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas Alvarinho nas vindimas de 1996, 1997 e 1998.	164
Figura 11.5 Concentração de cada grupo de compostos aromáticos nos sumos de uva e nos mostos das amostras Alvarinho, A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} .	175
Figura 11.6 Concentração de cada grupo de compostos aromáticos nos vinhos A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} da casta Alvarinho com 8 meses de conservação (V_2).	178
Figura 11.7 Evolução da concentração dos compostos aromáticos no vinho A_{SS} , do final da fermentação (V_1) para 8 meses (V_2) e 20 meses (V_3) de conservação.	181
Figura 11.8 Concentração dos diferentes grupos de agliconas aromáticas da fracção glicosilada dos sumos de uva e dos mostos das amostras A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} .	186
Figura 11.9 Concentração dos diversos grupos de agliconas aromáticas nos sumos de uva, nos mostos e nos vinhos V_2 , enzimado e testemunho, da amostra A_{SS} .	187
Figura 11.10 Representação gráfica da evolução da classificação final média dos vinhos Alvarinho, dos 8 meses para os 20 meses.	190
Figura 12.1 Percentagem média dos grupos de compostos aromáticos da fracção livre (excepto compostos em C_6) e da fracção glicosilada do aroma das uvas para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.	195
Figura 12.2 Representação gráfica das duas primeiras componentes principais para os compostos da fracção livre do aroma das uvas Loureiro e Alvarinho das vindimas de 1996, 1997 e 1998.	197
Figura 12.3 Representação gráfica das duas primeiras componentes principais para as agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas Loureiro e Alvarinho das vindimas de 1996, 1997 e 1998.	198
Figura 12.4 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para os compostos da fracção livre do aroma dos mostos Loureiro e Alvarinho.	199
Figura 12.5 Comparação dos teores dos diferentes grupos de compostos aromáticos em todos os vinhos V_2 das variedades Loureiro e Alvarinho.	200
Figura 12.6 Comparação dos teores dos diferentes grupos de compostos aromáticos nos vinhos V_1 , V_2 e V_3 das amostras L_{AV} e A_{SS} .	201

<i>Figura 12.7</i> Representação gráfica das três primeiras componentes principais para os compostos da fração livre do aroma dos vinhos V_1 , V_2 e V_3 , das variedades Loureiro e Alvarinho.....	205
<i>Figura 12.8</i> Representação gráfica das três primeiras componentes principais para os compostos da fração livre do aroma dos vinhos V_2 das variedades Loureiro e Alvarinho.....	205
<i>Figura 12.9</i> Representação gráfica das três primeiras componentes principais para as agliconas aromáticas da fração glicosilada dos vinhos V_2 das variedades Loureiro e Alvarinho.	206
<i>Figura 12.10</i> Intensidade (mediana) dos principais descritores aromáticos para os vinhos V_2 e V_3 , das variedades Loureiro e Alvarinho.....	207
<i>Figura D.1</i> Temperatura média mensal do ar para os anos de 1996, 1997 e 1998 na Estação Vitivinícola Amândio Galbano (EVAG), nos Arcos de Valdevez.....	A.13
<i>Figura D.2</i> Precipitação total mensal para os anos de 1996, 1997 e 1998 na Estação Vitivinícola Amândio Galbano (EVAG), nos Arcos de Valdevez.	A.13

I – Introdução

Sumário

Neste capítulo faz-se em primeiro lugar um enquadramento geral do trabalho onde se refere a motivação para a sua realização e se indicam os principais objectivos subjacentes à sua execução. Faz-se também uma breve referência à estrutura adoptada para a apresentação da dissertação.

Como não podia deixar de ser, dedica-se um subcapítulo à descrição da Região Demarcada dos Vinhos Verdes, onde se referem as suas particularidades que tão grandemente contribuem para as características peculiares dos seus vinhos com direito a Denominação de Origem.

Por último, faz-se uma revisão bibliográfica acerca dos compostos aromáticos encontrados nas uvas e nos vinhos. Faz-se referência à sua classificação, à sua origem, aos teores normalmente encontrados, à sua importância para a qualidade global do vinho e ainda à possibilidade de explorar tecnologicamente todo o potencial que a uva contém. Refere-se também a possibilidade de diferenciação das variedades de uva e vinhos monovarietais com base nalguns compostos aromáticos.

1 Enquadramento Geral	16
2 A Região Demarcada dos Vinhos Verdes	20
3 Compostos Aromáticos das Uvas e dos Vinhos	33

1 Enquadramento Geral

1.1 Motivação e objectivos

A cultura da vinha e a produção de vinho representam uma parcela importante na economia da Região Demarcada dos Vinhos Verdes, influenciando profundamente os hábitos agrícolas e por conseguinte a paisagem de todo o Entre Douro e Minho. Além de *Vinho Regional Minho* é produzido *Vinho Verde*, vinho com Denominação de Origem Controlada (DOC) categoria mais elevada dos VQPRD (Vinho de Qualidade Produzido em Região Determinada). Os vinhos brancos com direito à Denominação de Origem Vinhos Verdes possuem características ímpares no mundo vinícola pelo que se afigura importante preservar a sua genuinidade e tipicidade. Para tal torna-se necessário estudar a fundo a sua constituição química, as potencialidades das suas castas e as técnicas usadas na sua elaboração visando alcançar, por um lado, um melhor conhecimento do seu comportamento face aos processos tecnológicos a adoptar e, por outro, a melhoria da sua qualidade.

Além disso, embora a qualidade global dos vinhos seja determinada por um balanço complexo de todas as características apercebidas durante a análise sensorial, o aroma é provavelmente aquela que desempenha o papel mais relevante na sua aceitabilidade, satisfação e distinção. O aroma corresponde à sensação apercebida pelo cérebro quando as moléculas voláteis do vinho impressionam os receptores da mucosa olfactiva, por via nasal directa ou por via retronasal. Estes compostos aromáticos distribuem-se por diversas famílias químicas como ésteres, álcoois, terpenos, fenóis voláteis, ácidos gordos voláteis, entre outras. Alguns provêm da uva, caracterizando a variedade que lhe deu origem, outros são revelados durante os processos de obtenção do mosto, sendo a maioria formada durante os processos fermentativos; parte deles só aparece durante a conservação e envelhecimento do vinho.

Os Vinhos Verdes brancos são vinhos jovens, com elevada acidez e médio teor alcoólico, sendo muito apreciados pelos seus aromas frutados e por vezes florais. Supõe-se que esta tipicidade esteja ligada, pelo menos em parte, aos aromas varietais, pelo que a tecnologia utilizada na sua elaboração procura, por isso mesmo, preservar ao máximo as características da uva de onde provêm. Por esta razão empregam-se técnicas de prensagem que limitam ao máximo a extracção dos compostos fenólicos, adstringentes, utilizam-se leveduras seleccionadas na Região com características

favoráveis e conduz-se a fermentação, tanto quanto possível, a temperaturas baixas, da ordem dos 18 °C a 20 °C.

De entre o conjunto de castas recomendadas para a produção de Vinhos Verdes, destacam-se as variedades *Loureiro* e *Alvarinho* por originarem vinhos monovarietais de grande qualidade e com características aromáticas peculiares (Cerdeira *et al.*, 1998; Guedes-de-Pinho *et al.*, 1998). Os vinhos *Alvarinho* estão mesmo sujeitos a legislação específica. Segundo a opinião de provadores especializados, ao fim de alguns meses e até 2 a 3 anos, os vinhos *Loureiro* adquirem um aroma a mel em substituição do carácter frutado e floral, enquanto que o aroma dos vinhos *Alvarinho*, de si mais complexo com notas a frutos tropicais, evolui a partir de 1 ano e até 3 a 4 anos para notas de mel e de frutos secos, tipo amêndoa (CVRVV, 1999).

Apesar das características ímpares e da importância económica dos Vinhos Verdes, não têm sido efectuados estudos sistemáticos no que respeita à sua caracterização aromática assim como das variedades que lhes estão associadas. São de referir no entanto alguns trabalhos sobre a composição em alguns álcoois terpénicos de vinhos verdes monovarietais das castas *Loureiro*, *Alvarinho*, *Trajadura*, *Avesso* e *Azal* (Guedes-de-Pinho, 1991; Rogerson e Silva, 1994; Oliveira, 1995). Note-se ainda, no que respeita a aromas de origem fermentativa, os trabalhos de Oliveira (1995) sobre a influência do processo de clarificação do mosto no teor em álcoois superiores e ésteres de vinhos da casta *Loureiro*, e os de Oliveira *et al.* (1997) acerca da influência da aplicação de bentonite aos mostos em fermentação sobre o teor em álcoois superiores de vinhos das variedades *Loureiro* e *Trajadura*. Em relação ao estudo da constituição aromática das uvas das variedades aptas a dar *Vinho Verde* não se conhecem trabalhos publicados. Apenas têm sido efectuados estudos sobre a aptidão de vários porta-enxertos (Amaral *et al.*, 1995; Mota *et al.*, 1996), alguns sistemas de condução (Castro *et al.*, 1998), selecção de clones (Mota *et al.*, 1998) e efeito da nutrição mineral no que se refere ao rendimento, produtividade, acidez total e teor em açúcares (Veloso *et al.*, 1998).

Dada a semelhança das castas brancas cultivadas nas regiões fronteiriças do noroeste de Espanha –Galiza– e de Portugal (Loureiro *et al.*, 1998), será importante ter em consideração também os trabalhos de Orriols e Moreno Camacho (1991 e 1992), que estudaram a influência da estirpe de levedura e da maceração pelicular no perfil aromático de vinhos *Albariño*, e os de Versini *et al.* (1994) que efectuaram um estudo exaustivo em vinhos monovarietais das castas *Loureira*, *Albariño* e *Godello*, no que respeita a aromas varietais livres e glicosilados e aromas de origem fermentativa. Outros autores (Orriols *et al.*, 1993; Garcia-Jares *et al.*, 1994; Lema *et al.*, 1996; Falqué, 1998) têm também contribuído para o conhecimento da composição aromática dos vinhos das castas *Loureira* e *Albariño*.

Assim, este trabalho teve por objectivo primordial efectuar um estudo tanto quanto possível exaustivo sobre a composição aromática das uvas, mostos e vinhos das castas *Loureiro* e *Alvarinho*, como foi referido atrás, duas das mais importantes variedades de uva da Região dos Vinhos Verdes. Tentou-se também estudar a possibilidade de distinguir as duas variedades com base nos compostos aromáticos bem como inferir da possível influência do local de instalação da vinha, nomeadamente sub-região e tipo de solo, na composição aromática de uvas e vinhos da mesma variedade. Tentou-se ainda estudar a evolução dos mesmos vinhos durante a sua conservação em garrafa, no que respeita à sua composição aromática, por avaliação química e por análise sensorial, bem como aquilatar uma eventual alteração do seu aroma por aplicação de um preparado enzimático comercial logo após o final da fermentação.

1.2 Estrutura da tese

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos.

O primeiro, introdução, visa enquadrar o leitor no trabalho apresentado, procurando justificar a necessidade do estudo efectuado e referindo os principais objectivos subjacentes à sua realização. Dá-se de seguida alguma ênfase à Região Demarcada dos Vinhos Verdes onde se procura apresentar, de uma forma sucinta, as suas particularidades como região produtora de vinhos com Denominação de Origem Controlada. Por fim é feita uma revisão bibliográfica sobre o tema principal do trabalho, a constituição aromática das uvas e dos vinhos, onde se refere a classificação dos compostos aromáticos dos vinhos, a sua origem e a sua possível exploração tecnológica.

No segundo capítulo são apresentados os materiais e metodologias subjacentes à realização do trabalho. Descrevem-se os locais eleitos para a colheita das amostras de uva das duas variedades, os métodos utilizados na sua preservação, as tecnologias empregues na produção dos vinhos e as técnicas usadas para identificar e quantificar os compostos aromáticos. Faz-se ainda referência à metodologia estabelecida para a análise sensorial dos vinhos.

O capítulo III é constituído pelos resultados obtidos e pela discussão dos mesmos. Por questões organizativas, entendeu-se dividir este capítulo em três subcapítulos. O primeiro corresponde ao estudo das uvas, mostos e vinhos da casta *Loureiro*, fazendo-se uma caracterização físico-química geral e uma caracterização aromática exaustiva que engloba as fracções livre e glicosilada do aroma; são apresentados e discutidos ainda os resultados da prova organoléptica. O segundo subcapítulo diz respeito à variedade *Alvarinho*. No terceiro, tenta-se discutir os resultados

globais obtidos para as duas variedades, estabelecendo comparações entre elas e com outros dados bibliográficos referentes às mesmas e a outras variedades.

O quarto e último capítulo é constituído pela discussão, em traços gerais, pelas conclusões mais importantes e por sugestões para trabalhos futuros neste domínio.

2 A Região Demarcada dos Vinhos Verdes

Têm sido publicados vários trabalhos sobre a Região dos Vinhos Verdes que foi considerada Região Demarcada em 1908, o que confere aos seus vinhos a possibilidade de designação de VQPRD. A caracterização aqui apresentada baseia-se fundamentalmente nas obras de Feijó e Cardoso (1990), de Galhano (1986) e de Oliveira e Pinho (1993) intituladas “*Os Vinhos Verdes*”, “*O Vinho Verde – Uma Região Demarcada, Uma Denominação de Origem*” e “*Compêndio de Ampelologia*”, respectivamente. A página da WEB da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes em <http://www.cvrvv.pt> e um documento difundido pelo seu Departamento de Marketing intitulado “*O Vinho Verde e a sua Região Demarcada*” (CVRVV, 1999), forneceram também importante contribuição para a elaboração desta resenha.

2.1 Delimitação e sub-regiões produtoras

A Região Demarcada dos Vinhos Verdes estende-se por todo o noroeste de Portugal, na zona tradicionalmente conhecida como Entre Douro e Minho. Tem como limites o rio Minho a norte, que faz fronteira com a Galiza, a sul o rio Douro e as serras da Freita, Arada e Montemuro, a Oeste o oceano Atlântico e a nascente as serras da Peneda, Gerês, Cabreira e Marão. A área delimitada ultrapassa os sete mil quilómetros quadrados.

Esta Região compreende todos os concelhos dos distritos de Viana do Castelo e de Braga, bem como os do distrito do Porto com excepção dos concelhos do Porto e de Vila Nova de Gaia; compreende ainda os concelhos de Mondim de Basto e de Ribeira de Pena pertencentes ao distrito de Vila Real; abrange também, a sul do rio Douro, os concelhos de Arouca, Castelo de Paiva e Vale de Cambra pertencentes a Aveiro, e os de Cinfães e de Resende (excepto a freguesia de Barrô) incluídos no distrito de Viseu; inclui ainda a freguesia de Ossela do concelho de Oliveira de Azeméis.

Nesta vastíssima Região, distinguem-se 9 sub-regiões: Amarante, Ave, Baião, Basto, Cávado, Lima, Monção, Paiva e Sousa representadas no mapa geográfico da Figura 2.1.

Da leitura do mapa, deve-se ter em conta que as freguesias de Vizela (Santo Adrião) e Barrosas (Santa Eulália) do concelho de Vizela pertencem à sub-região de Sousa e as freguesias de Travanca e Souselo do concelho de Cinfães à sub-região de Paiva.

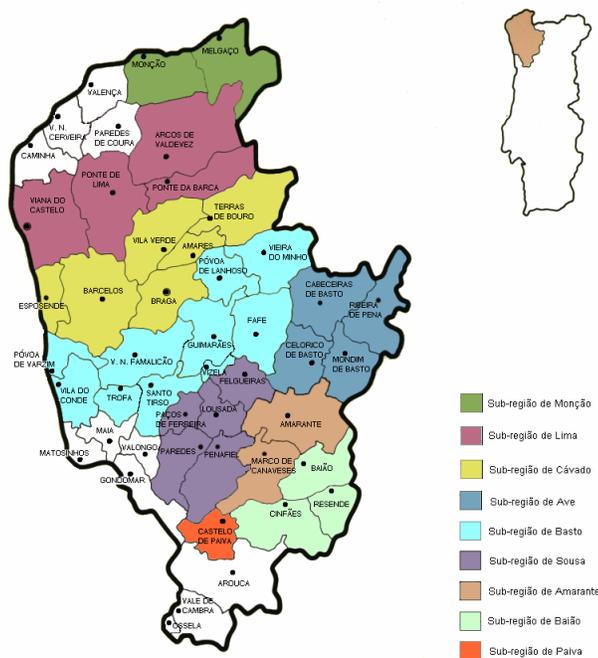


Figura 2.1 Região Demarcada dos Vinhos Verdes.

A subdivisão tem em linha de conta fundamentalmente a natureza dos solos, as práticas culturais, os métodos de vinificação, as castas recomendadas e as características físico-químicas e organolépticas dos vinhos aí produzidos.

2.2 Denominação de Origem *Vinho Verde*

2.2.1 Historial

As mais antigas referências à existência do que é hoje a Região Demarcada dos Vinhos Verdes são dos romanos Séneca, filósofo, e Plínio, naturalista, no século I antes de Cristo. Mas o verdadeiro incremento na cultura da vinha na Região terá acontecido somente a partir dos séculos XII-XIII altura em que o vinho entrou definitivamente nos hábitos das populações de Entre Douro e Minho. O primeiro documento que se tem conhecimento da referência a *Vinho Verde*, data de 1606, no qual a Câmara Municipal do Porto fixava os preços de venda dos vinhos verdes e

maduros. A história revela-nos ainda que terão sido os Vinhos Verdes os primeiros a ser exportados para Inglaterra, Flandres e Alemanha, principalmente os da região de Monção e da Ribeira-Lima.

Em 18 de Setembro de 1908 a região é delimitada pela primeira vez, através de uma Carta de Lei, onde são definidas também algumas características do *Vinho Verde* bem como as formas de cultura. Mas é somente em 1926 que é publicado no Diário do Governo, 1ª. Série, a 21 de Dezembro, o Decreto-Lei n.º. 12.866 que cria a Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes (CVRVV) como organismo interprofissional com representantes do comércio e da lavoura. Este documento viria depois a ser alterado pelo Decreto-Lei n.º. 16.684, de 2 de Abril de 1929, definindo-se a Região Demarcada, tal como é, e o que se entende por *Vinho Verde*.

«Apenas se deve considerar Vinho Verde aquele que resulta da fermentação de mostos provenientes de uvas regionais frescas, bem maduras, pois são estas e nestas condições as únicas capazes de originarem aquele vinho que apresenta as características mundialmente ímpares e que, de resto, a Lei definiu aquando da Demarcação Regional»

Em 1937 foi publicada a Portaria n.º. 8596 de 15 de Janeiro que definia as características analíticas do *Vinho Verde* no país.

Em 1949 foi aceite pelo OIV – *Office International de la Vigne et du Vin* – o relatório de reivindicação da Denominação de Origem *Vinho Verde*. Posteriormente, em 1973, a OMPI – Organização Mundial da Propriedade Intelectual – reconheceu o registo internacional desta denominação de origem.

Como consequência da entrada de Portugal da Comunidade Europeia, foi promulgada, em 1985, a Lei-Quadro das Regiões Demarcadas Vitivinícolas, que determinou uma reformulação da estrutura orgânica da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes. Finalmente, em 1992, foi aprovado o novo estatuto da Região pelo Decreto-Lei n.º. 10/92 de 3 de Fevereiro.

Recentemente foi efectuada uma actualização pelo Decreto-Lei n.º. 263/99, de 14 de Julho (alterado pelo Decreto-Lei n.º. 449/99, de 4 de Novembro), quanto a diversas disposições relativas à produção e ao comércio da denominação de origem *Vinho Verde*. A Portaria n.º. 28/2001, de 16 de Janeiro, estabelece as sub-regiões produtoras referidas no artigo 3.º do anterior diploma, reconhecendo ainda para a sub-região de Monção a designação *Vinho Verde Alvarinho*.

2.2.2 *Vinho Verde branco*

O *Vinho Verde* é um produto único no mundo, uma mistura de aroma e leveza, com ligeiro desprendimento de anidrido carbónico (pico ou agulha), que o torna numa das mais deliciosas bebidas naturais. Medianamente alcoólico e de óptimas propriedades digestivas, é um vinho muito apetecido, sobretudo na época quente. A cor típica é o amarelo pálido, citrina, podendo evoluir até palha. Aromaticamente é delicado, fresco e frutado, distinguindo-se notas de citrino, de maçã e de pêra e, por vezes, certas notas florais a rosa.

A flagrante tipicidade e originalidade destes vinhos são o resultado, por um lado, das características do solo, clima e factores sócio-económicos, e, por outro, das peculiaridades das castas regionais e das formas de cultivo da vinha.

Os vinhos produzidos dentro da Região estão aptos a ostentar a designação DOC (*Denominação de Origem Controlada*), categoria mais alta dos VQPRD (*Vinho de Qualidade Produzido em Região Determinada*) desde que satisfaçam os requisitos impostos pelos estatutos da Região Demarcada dos Vinhos Verdes, outra legislação Nacional e Comunitária. São permitidas as denominações *Vinho Verde* e *Vinho Verde Espumante*, além dos produtos vínicos *Vinagre de Vinho Verde*, *Aguardente de Vinho da Região dos Vinhos Verdes* e *Aguardente Bagaceira da Região dos Vinhos Verdes*. Para a sub-região de Monção é ainda reconhecido o uso exclusivo das designações *Vinho Verde Alvarinho*, *Vinho Verde Alvarinho Espumante*, *Aguardente de Vinho da Região dos Vinhos Verdes de Alvarinho* e *Aguardente Bagaceira da Região dos Vinhos Verdes de Alvarinho*.

As vinhas devem ser instaladas em solos litólicos húmicos provenientes de rochas eruptivas (granitos) ou metamórficas (xistos e gneisses) ou depósitos areno-pelíticos bem como regossolos (sub-região de Lima somente) ou litossolos (sub-regiões de Amarante, Baião, Basto, Monção e Paiva somente).

O *Vinho Verde* branco só pode ser elaborado com uvas brancas a não ser para obtenção de vinhos de base para a produção de *Vinho Verde Espumante*. Está indicado um conjunto de castas recomendadas e um outro de castas autorizadas (ver ponto 2.6) a utilizar na produção dos vinhos da Região. No caso de vinhos com menção de sub-região produtora, o conjunto de castas em cultura é ainda mais restrito (ver ponto 2.6, Tabela 2.1). Os rótulos podem ainda fazer menção a determinada casta (100 %), à sub-região produtora e/ou à casta predominante (mais de 85 %).

O rendimento em mosto que resulta da separação dos bagaços não poderá ser superior a 75 L por 100 kg de uvas, ou mesmo 60 L por 100 kg no caso de mostos destinados à produção de *Vinho Verde Alvarinho*.

Os mostos destinados à sua elaboração devem possuir um título alcoométrico natural mínimo de 7,5 % vol., com excepção dos destinados à elaboração dos vinhos da casta *Alvarinho* que deve ser de 10 % vol.. O rendimento máximo por hectare para a produção de *Vinho Verde* é de 80 hL, sendo de 60 hL para os vinhos com direito à designação da sub-região Monção para a casta *Alvarinho*, valores sujeitos a alteração pela CVRVV sempre que se justifique.

Os vinhos produzidos devem possuir um título alcoométrico volúmico total igual ou superior a 8,5 %, quando não sujeitos a enriquecimento (9 % vol. nos restantes casos) mas inferior a 11,5 %, e um título alcoométrico adquirido mínimo de 8 %; no caso de vinhos com menção de sub-região produtora este valor é de 9 %, sendo de 11,5 % para vinhos com denominação *Alvarinho*. Aos vinhos da casta *Alvarinho* e outros com designativos de qualidade ou sub-região produtora é permitido um título alcoométrico volúmico total igual ou inferior a 13 %, devendo no primeiro caso, ser sempre igual ou superior a 11,5 %.

A acidez fixa, expressa como ácido tartárico, deve ser igual ou superior a 6 g/L (4,5 g/L para o vinho *Alvarinho* ou no caso de menção da sub-região produtora).

2.3 Caracterização sócio-económica da Região

A superfície vitícola regional ocupa uma área que corresponde aproximadamente a 15 % da área vitícola nacional. Projecções da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes apontam para cerca de 70 mil hectares a extensão da área vitícola regional, trabalhada por cerca de 40 mil produtores. Existem pelo menos 100 mil explorações agrícolas e, em cada 100 agricultores recenseados, 90 são viticultores.

A produção vinícola média da Região nos últimos 20 anos orça os 150 milhões de litros dos quais cerca de 50 % são de vinho branco. Esta percentagem tem vindo a aumentar, situando-se nos últimos cinco anos acima dos 60 %, depois de na década de 70 ter atingido 20 % a 30 %.

As exportações são efectuadas para quase todo o mundo sendo a França o principal destino seguido da Alemanha, Brasil, Estados Unidos da América, Reino Unido e Suécia. Nos últimos vinte anos têm atingido valores médios da ordem dos 10 milhões de litros, embora a tendência seja para diminuir.

Os produtores e agentes económicos da Região podem ser divididos nas seguintes categorias (Decreto-Lei n.º 178/99, de 21 de Maio; página da WEB da CVRVV em <http://www.cvrvv.pt>):

armazenista – pessoa singular ou colectiva, ou o agrupamento destas pessoas, que pratica o comércio por grosso de vinho, de derivados deste e de subprodutos da vinificação, a granel ou engarrafado;

destilador – pessoa singular ou colectiva, ou o agrupamento destas pessoas, que procede à destilação de vinhos, de vinhos aguardentados, de subprodutos da vinificação ou de produtos de qualquer outra transformação de uvas ou que procede à redestilação ou rectificação de destilados daqueles produtos;

engarrafador – pessoa singular ou colectiva, ou o agrupamento destas pessoas, que procede, ou manda proceder, em regime de prestação de serviços, ao engarrafamento, assumindo-se como único responsável do produto;

exportador ou importador – pessoa singular ou colectiva, ou o agrupamento destas pessoas, que compra ou vende directamente a países terceiros produtos vitivinícolas a granel ou engarrafados;

fabricante de vinagre de vinho – pessoa singular ou colectiva, ou o agrupamento destas pessoas, que procede à transformação do vinho em vinagre;

preparador – pessoa singular ou colectiva, ou o agrupamento destas pessoas, que, a partir de vinho, de derivados deste e de subprodutos da vinificação, obtém produtos aptos a serem consumidos, com excepção do vinagre de vinho;

produtor – pessoa singular ou colectiva, ou o agrupamento destas pessoas, que produz vinho a partir de uvas frescas, de mostos de uvas ou de mostos de uvas parcialmente fermentados obtidos na sua exploração vitícola ou comprados;

vitivinicultor – pessoa singular ou colectiva, ou o agrupamento destas pessoas, que elabora vinhos a partir de uvas frescas produzidas exclusivamente na sua exploração vitícola e de mosto concentrado ou de mosto concentrado rectificado;

vitivinicultor-engarrafador – pessoa singular ou colectiva que elabora vinho a partir de uvas frescas produzidas exclusivamente na sua exploração vitícola em instalações próprias e exclusivas e que engarrafa nas mesmas, ou nas de outrem, em regime de prestação de serviços, assumindo-se como único responsável do produto engarrafado, e de mosto concentrado e mosto concentrado rectificado.

Cabe à Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes a representação dos interesses dos profissionais envolvidos na produção e comércio do *Vinho Verde* e a defesa do património regional e nacional que constitui a sua denominação de origem. A CVRVV é, nesta qualidade, um

organismo interprofissional constituído por produtores e comerciantes de vinhos e produtos víquicos regionais entre os quais se incluem as Associações de Viticultores, as Adegas Cooperativas e os Comerciantes. É da sua competência:

- divulgar e promover os vinhos e os produtos víquicos da Região;
- instigar acções de investigação, experimentação e divulgação de novas técnicas;
- garantir a certificação e o controlo de qualidade dos Vinhos Verdes;
- controlar e fiscalizar as instalações de vinificação, armazenamento e pré-embalagem do *Vinho Verde*;
- controlar e fiscalizar os vinhos e produtos víquicos da Região e na Região;
- controlar as declarações de produção e movimento de vinhos e produtos víquicos da Região Demarcada.

2.4 Factores naturais

2.4.1 Clima e relevo

O clima é dominado pela influência do oceano Atlântico, apresentando temperaturas e amplitudes térmicas moderadas, pluviosidade elevada e baixa insolação.

A pluviosidade anual, em grande parte da Região, é da ordem dos 1500 mm a 2000 mm com uma distribuição irregular ao longo do ano, concentrada no Inverno e na Primavera.

Quanto à temperatura, a Região pode ser dividida em duas partes iguais (litoral e interior) definidas por uma linha isotérmica de 14 °C. Na metade litoral, a temperatura média durante o período vegetativo oscila entre os 12 °C e os 14 °C, enquanto que na metade interior este valor sobe para os 15 °C a 18 °C. Relativamente à temperatura média anual e às médias das máximas e médias das mínimas, pode dizer-se não serem excessivas, o que traduz um regime de clima ameno. As temperaturas mais elevadas coincidem, durante o ano, com as precipitações mais baixas e vice-versa.

No que respeita à radiação solar, a Região apresenta valores modestos, da ordem das 2200 h/ano a 2400 h/ano de sol aberto, o que corresponde a valores da ordem das 1500 h a 1800 h para o período activo de vegetação. Em relação à evapotranspiração, e segundo o método de Thorntwait, o tipo climático é o “mesotérmico B’2” pois a média normal oscila entre os

712 mm e os 855 mm. Tendo em atenção o índice de aridez, pode-se dividir a Região em duas zonas separadas por uma linha fictícia a passar por Braga; a norte, a deficiência de água é pequena ou nula, enquanto a sul é geralmente moderada. Costuma apresentar, por vezes, problemas de *stress* hídrico.

Quanto ao relevo, a Região apresenta-se com uma topografia bastante irregular, sendo recortada por uma densa rede de vales associada à rede fluvial, aspecto que se acentua do litoral para o interior. A orientação dos principais rios, –Minho, Lima, Cávado, Ave e Douro–, correndo de nascente para poente, facilita a penetração dos ventos marítimos.

2.4.2 Geologia e solos

Do ponto de vista geológico, a região onde se produzem os Vinhos Verdes apresenta grande uniformidade. Assenta fundamentalmente em formações graníticas, com algumas manchas de micaxistos do arcaico, sendo atravessada na direcção sudeste-noroeste por uma estreita faixa do silúrico na qual aparecem formações carboníferas (S. Pedro da Cova e Pejão) e de ardósia (Valongo).

Os solos têm, na maior parte da Região, origem na desagregação do granito. Caracterizam-se, regra geral, por apresentar pouca profundidade, texturas predominantemente arenosas a franco-arenosas (ligeiras), com acidez naturalmente elevada, sendo pobres em elementos como o fósforo e o potássio. No entanto, dada a natureza dos sistemas agrários praticados desde tempos recuados, os solos apresentam uma fertilidade adquirida considerável.

Uma das notáveis excepções à regra dos solos graníticos é a zona ribeirinha do Douro, no concelho de Baião, onde os terrenos xistosos propiciam condições óptimas ao desenvolvimento da casta *Avesso*.

Outra região famosa é a de Monção, onde a presença de conglomerados constitui um dos factores que mais pesam no estabelecimento das condições de adaptação da casta *Alvarinho*.

2.5 Factores humanos (aspectos fitotécnicos)

2.5.1 Amanhos da vinha

Os amanhos que apresentam características particulares são a *enxertia*, a *pada*, a *empa* e a *rega*.

Enxertia – o método de enxertia mais comum na Região é o da *fenda cheia* com *garfo atempado*, embora também se utilize, em pequena escala, o método da *borbulha*. Os bacelos mais

frequentes são o SO4, o 196-17 e o 161-49. A escolha do bacelo depende da natureza do solo vitícola e das características da casta com que vai ser enxertado.

Poda – é uma operação realizada anualmente durante o período de repouso vegetativo. Nas vinhas instaladas em sistema de cruzeta ou cordão, a poda que se utiliza é a de tipo *misto*, também chamada de *vara e talão*.

Empa – outrora associada às ramadas, uma vez que os enforcados e arjoados a não permitiam, é também aplicada em vinhas conduzidas em sistema *syboz*.

Rega – está sujeita a autorização específica se for necessária durante a época de maturação, quando as condições climatéricas são desfavoráveis.

2.5.2 Sistemas de condução

Coexistem na Região os sistemas de condução históricos como o *enforcado*, o *arjão* e a *ramada* com outros mais modernos como o *bardo*, a *cruzeta* e o *cordão*. Apresenta-se de seguida, de um modo sucinto, as características destes sistemas de condução:

enforcados – consiste em fazer crescer livremente as videiras sobre árvores de suporte (*uveiras*) como castanheiros, choupos ou plátanos, que são podados violentamente para dar maior relevo às videiras. São os sistemas mais famosos e ancestrais da Região;

arjões ou arjoados – resultam da evolução e intensificação das *uveiras*. As videiras difundem-se também por fios de arame que são colocados até à altura de 6 m a 8 m;

ramadas ou latadas – as videiras são suportadas por estruturas horizontais de ferro ou madeira e arame assentes sobre esteios, geralmente de granito, podendo a sua altura atingir 4 m a 5 m;

bardos – sistemas formados por uma linha de esteios com 1,2 m a 2,0 m de altura espaçados 6 m a 8 m e que sustentam 4 a 6 arames. As videiras são geralmente plantadas num compasso apertado (cerca de 1 m de intervalo) e espalmadas, permitindo-se que frutifiquem logo no primeiro arame. As linhas distam entre si cerca de 3 m;

cruzetas – o suporte é formado por um poste vertical com 2 m ou mais de altura e outro horizontal formando uma cruz. O poste horizontal mede 1,5 m a 2 m e situa-se à altura de 1,5 m a 1,8 m do solo. As extremidades dos braços das sucessivas cruzes, que devem distar entre si 5 m a 8 m, são unidas por um fio de arame;

cordão – pode ser considerado como uma evolução das cruzetas uma vez que o tipo de condução das videiras é idêntico, embora se assemelhe, pela estrutura e suporte, aos antigos bardos.

A estrutura de suporte é constituída por linhas de esteios espaçadas de 6 m a 8 m e que distam entre si de 2,5 m a 3 m, sobre os quais se apoiam arames a partir de 1,2 m de altura do solo. Existe o *cordão simples* com um só arame (a cerca de 1,5 m do solo) que pode ser ascendente ou descendente, e o *cordão sobreposto* com dois arames. Neste caso, os arames podem suportar uma só videira que é dividida em dois cordões com 1,5 m cada, ou duas videiras com um cordão cada de comprimento variável entre 2,5 m e 3 m.

2.6 As castas

Cada sub-região possui um conjunto de castas "recomendadas" e outro de castas "autorizadas" que é complementar (Decreto-Lei n.º. 449/99, de 4 de Novembro).

As castas brancas recomendadas para a Região são:

Alvarinho *Arinto* *Aveso* *Azal-Branco* *Batoca* *Loureiro* *Trajadura*

E as castas autorizadas:

Branco-Escola *Diagalves* *Esganoso-de-Lima* *Godelho* *Malvasia-Rei* *Tália*
Cainho *Esgana-Cão* *Fernão-Pires* *Lameiro* *São-Mamede*
Cascal *Esganinho* *Folgasão* *Malvasia-Fina* *Semilão*

No caso dos vinhos com pretensão à designação da sub-região de origem, as castas permitidas são apenas as que se apresenta na Tabela 2.1 (Portaria n.º. 28/2001, de 16 de Janeiro).

Tabela 2.1 Castas brancas permitidas para elaboração de vinhos com direito à designação de sub-região produtora

Sub-região	Castas
Amarante	<i>Arinto, Aveso, Azal-Branco, Trajadura</i>
Ave	<i>Arinto, Loureiro, Trajadura</i>
Baião	<i>Arinto, Aveso, Azal-Branco</i>
Basto	<i>Arinto, Azal-Branco, Batoca, Trajadura</i>
Cávado	<i>Arinto, Loureiro, Trajadura</i>
Lima	<i>Arinto, Loureiro, Trajadura</i>
Monção	<i>Alvarinho, Loureiro, Trajadura</i>
Paiva	<i>Arinto, Aveso, Loureiro, Trajadura</i>
Sousa	<i>Arinto, Aveso, Azal-Branco, Loureiro, Trajadura</i>

2.6.1 A variedade *Loureiro*

Casta branca de alta qualidade, recomendada em toda a Região Demarcada, com exceção das sub-regiões de Amarante, Baião e Basto. É oriunda da Ribeira-Lima, estando a sua área de cultivo em grande expansão. É uma casta muito produtiva dando origem a vinhos com aroma acentuado a casta, harmoniosos e saborosos.

O seu cacho é grande, às vezes médio, cilíndrico-cónico e de compactidade média, com pedúnculo de comprimento médio e lenhificação média.

O bago é de tamanho médio e uniforme; arredondado, às vezes ligeiramente achatado e de cor verde amarelada; a película, de espessura média e hilo pouco aparente, possui pruína; a polpa é mole, suculenta e de sabor especial; o pedicelo tem comprimento médio e é de fácil separação.



2.6.2 A variedade *Alvarinho*



Casta branca de alta qualidade recomendada somente na sub-região de Monção como casta estreme para a produção de vinho com Denominação de Origem *Vinho Verde Alvarinho*. É uma variedade produtiva e rústica dando origem a vinhos com aroma acentuado a casta, harmoniosos e saborosos.

O cacho é pequeno, alado e frequentemente duplo por desenvolvimento da asa; tem compactidade média e pedúnculo comprido; a lenhificação é média.

O bago é de tamanho médio, não uniforme, arredondado, às vezes ligeiramente achatado; a sua cor é verde amarelada, adquirindo um tom rosado quando demasiado exposto ao sol; a película é de espessura média com pruína e hilo aparente; a polpa é mole, suculenta e de sabor especial sendo o pedicelo de comprimento médio e de fácil separação.

Os vinhos desta variedade estão sujeitos a regulamentação específica (ver ponto 2.2.2).

2.7 Tecnologia de vinificação

Os processos tecnológicos utilizados na vinificação em branco são hoje, no essencial, semelhantes na maioria das sub-regiões, visando transmitir ao vinho todas as potencialidades aromáticas da uva e evitar a extracção excessiva de compostos fenólicos.

No caso do *Vinho Verde*, há preocupação especial na defesa do mosto e do vinho contra oxidações que possam destruir o aroma a fruto e na adopção de processos tecnológicos que subvalorizem a componente fermentativa do aroma face à componente varietal. Assim, o processo tecnológico de produção de *Vinho Verde* branco apresenta algumas características particulares.

Pode considerar-se que a vinificação em branco é constituída por 4 etapas fundamentais: vindima e recepção das uvas, extracção do mosto, clarificação, e fermentação alcoólica. No entanto, para cada uma destas etapas, podem considerar-se várias alternativas para a produção de *Vinho Verde* branco, apresentando-se somente aquelas que se entende serem as mais adequadas para a obtenção de vinhos que possam usufruir de Denominação de Origem.

Vindima e recepção das uvas: as uvas são colhidas manualmente e colocadas em caixas de 20 kg a 25 kg de capacidade onde são transportadas para as instalações de vinificação. Nas grandes unidades industriais (adegas cooperativas e vinificadores) o transporte é normalmente efectuado em contentores de cerca de 500 kg de capacidade (dornas e tinões). No caso das adegas cooperativas e vinificadores é efectuada uma pesagem em balanças apropriadas e análise imediata da acidez total e álcool provável. As uvas são em seguida encaminhadas para tegões que vão alimentar a linha de obtenção do mosto ou são introduzidas directamente nos equipamentos que permitem a sua obtenção, no sentido de encurtar o tempo de manipulação.

Extracção do mosto: é normalmente feita com recurso a um desengaçador-esmagador que retira o engaço e esmaga os bagos, enviando-os para uma bomba de massas que por sua vez conduz as uvas esmagadas à prensa. A prensa pode trabalhar também com uvas inteiras.

Deve referir-se no entanto que, de entre as diferentes opções possíveis, é aconselhado que a bomba de massas seja peristáltica, o esmagador-desengaçador de rolos em estrela e as prensas sejam pneumáticas ou horizontais mecânicas.

Clarificação: são utilizados vários processos de clarificação do mosto conforme a capacidade das adegas e a produção. Assim, nas instalações de média capacidade, isto é, no caso dos produtores, adopta-se normalmente a clarificação por sedimentação estática, embora o processo seja condicionado pela quantidade de uva vindimada diariamente.

Nas adegas cooperativas, com grandes capacidades de produção, tem-se recorrido frequentemente à utilização de centrífugas contínuas, que no entanto têm sido abandonadas a favor dos filtros de vácuo.

A aplicação de dióxido de enxofre é efectuada, nas grandes instalações, em duas etapas: a primeira imediatamente após o esmagamento e na condução das massas para as prensas; a segunda na vasilha onde é recebido o mosto. É aconselhada a adição de cerca de 60 mg/L.

Fermentação alcoólica: o mosto é inoculado com levedura seca activa, normalmente a *Saccharomyces bayanus* QA23 (seleccionada na Região), e a fermentação ocorre em cubas de cimento com autovinificador (adegas com mais de 15 anos) ou em cubas de aço inoxidável, sendo a temperatura controlada entre 18 °C e 20 °C. É comum o emprego de bentonite no início da fermentação, em doses da ordem dos 40 g/hL a 60 g/hL.

Quando o mosto atinge a massa volúmica de 1000 kg/m³, procede-se a uma trasfega com arejamento tendo em vista proporcionar às leveduras condições para o esgotamento total dos açúcares.

Durante a conservação do vinho efectuam-se normalmente duas trasfegas, sendo a primeira no final de Novembro ou início de Dezembro e a segunda em Fevereiro, com ou sem arejamento dependendo das características organolépticas do vinho. Aquando da realização destas operações adiciona-se, normalmente, anidrido sulfuroso de forma a manter o seu teor na forma livre entre 30 mg/L e 40 mg/L.

Os processos adoptados na estabilização físico-química e microbiológica são semelhantes aos utilizados na generalidade dos vinhos.

3 Compostos Aromáticos das Uvas e dos Vinhos

Neste capítulo, dar-se-á ênfase à constituição aromática das uvas e dos vinhos valorizando-se sobretudo os constituintes favoráveis à sua qualidade. Só quando imprescindível, ou no caso de compostos que apresentam alternância no odor conforme a sua concentração, se falará de maus odores. Além disso, e uma vez que por definição do Jornal Oficial das Comunidades Europeias L 179 (Regulamento CE nº. 1493/1999, de 17/5/99) apenas se pode obter vinho a partir da fermentação alcoólica de uvas ou mostos de uvas da espécie *Vitis vinifera*, somente serão abordados os compostos aromáticos que daí advêm.

De entre os compostos que constituem a mistura complexa que é o vinho, apenas as substâncias voláteis são capazes de estimular os órgãos sensoriais responsáveis pelo olfacto. São moléculas de pequeno tamanho, de hidrofobicidade média e peso molecular compreendido, geralmente, entre 30 g/mol e 300 g/mol (Morrot e Brochet, 2000).

O aroma traduz, pois, a sensação recebida pelo cérebro quando o epitélio olfactivo é atingido por uma fracção de moléculas que se vaporizou no copo –via nasal directa– ou em contacto com a boca –via retronasal (Dubourdieu, 1988; Portmann, 2000). Por conseguinte, a intensidade de uma sensação olfactiva não depende somente da concentração desse componente na fase líquida mas também da sua volatilidade, da sua pressão de vapor e do seu limiar de percepção olfactivo (Meilgaard *et al.*, 1999).

O limiar de percepção pode ser definido como a mais pequeno estímulo capaz de produzir uma sensação olfactiva em pelo menos 50 % dos provadores de um júri. Se os provadores forem capazes de identificar o odor, pode-se falar de um limiar de reconhecimento. Quando o composto aromático existe já na solução a provar, pode definir-se um limiar de diferença, que corresponde à mais pequena quantidade adicionada susceptível de provocar uma alteração do estímulo sensorial (Dubois, 1993; Meilgaard *et al.*, 1999).

3.1 Classificação e origem

O aroma de um vinho é de uma enorme complexidade devido ao elevado número de compostos intervenientes como resultado terminal de uma longa sequência biotecnológica, por um

lado, e da grande variabilidade de concentrações, por outro, podendo estas oscilar desde poucos nanogramas por litro até muitos miligramas por litro. Acresce ainda o facto de cada composto apresentar o seu próprio limiar de percepção olfactivo que é muitas vezes condicionado pelo conjunto dos outros compostos presentes na solução hidroalcoólica que é o vinho.

Dependendo da sua origem, e atendendo à sequência biotecnológica empregue na elaboração do vinho (Figura 3.1), o aroma pode ser classificado em quatro categorias distintas (Cordonnier e Bayonove, 1978; Bayonove *et al.*, 1998):

aroma varietal, característico da variedade de uva, e que depende essencialmente do tipo de solo, do clima, da fitotecnia, do estado sanitário e do grau de maturação da uva. A maioria das castas é pouco aromática, possuindo essencialmente precursores de aromas como ácidos gordos, glicosídeos, carotenóides e compostos fenólicos, com potencialidade para originar compostos aromáticos;

aroma pré-fermentativo, proveniente das uvas e revelado durante o processamento da vindima e das operações subsequentes, nomeadamente transporte, prensagem, maceração e clarificação. Este aroma é essencialmente devido a álcoois e aldeídos com 6 átomos de carbono, formados a partir de certos lípidos por acção de enzimas da uva;

aroma fermentativo, originado pelas leveduras durante a fermentação alcoólica e que depende da sua condução, nomeadamente da temperatura e da estirpe de levedura utilizada. Podem ser também originados compostos deste grupo pelas bactérias lácticas no caso de ter lugar uma fermentação maloláctica. Os constituintes enquadrados neste grupo são os mais abundantes sendo responsáveis pelo carácter vinoso dos vinhos;

aroma pós-fermentativo, que resulta de transformações ocorridas durante a conservação e envelhecimento do vinho, caracterizadas por um conjunto de reacções físico-químicas de oxidação e de redução dos compostos existentes no vinho jovem.

Segundo Peynaud (1980) e Lepe (1995), pode-se designar por aroma primário o conjunto do aroma varietal e do pré-fermentativo, por aroma secundário o fermentativo e por aroma terciário o pós-fermentativo.

Até hoje foram identificados mais de 600 compostos voláteis no vinho (Bayonove, 1992; Rapp, 1995) tendo muitos deles um impacto olfactivo importante, pelo que contribuem decisivamente para o seu aroma. No entanto, a participação de cada um dos componentes varia consideravelmente por razões qualitativas podendo originar um impacto olfactivo desagradável e por razões quantitativas, estritamente ligadas ao limiar de percepção.

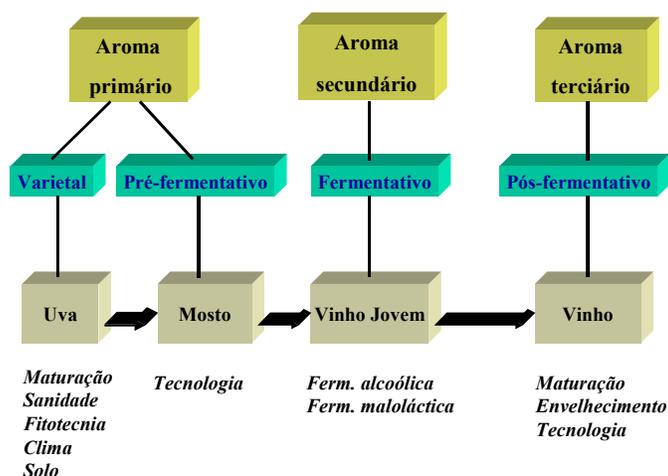


Figura 3.1 Sequência tecnológica da produção de vinho e sua relação com os diferentes tipos de aroma.

3.2 Aromas varietais

Designa-se por aroma varietal de um vinho a parte devida à variedade de uva de onde provém. Este aroma pode não ser directamente reconhecível na uva, caso das castas aromáticas como os moscatéis, mas somente se revelar no decorrer da fermentação e da conservação do vinho. Isto permite explicar o facto de castas neutras como a *Cabernet-Sauvignon*, a *Sauvignon blanc* ou a *Chardonnay* originarem vinhos aromáticos com características particulares, indissociáveis da variedade (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

Assim, é necessário introduzir o conceito de precursor de aroma na definição de aroma varietal (Bayonove *et al.*, 1998; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000). Os precursores são sobretudo substâncias não voláteis como glicosídeos, ácidos fenólicos, ácidos gordos e conjugados de cisteína capazes de originar compostos aromáticos pela acção de certas enzimas específicas. Podem ser ainda substâncias odoríferas ou não e que pela sua instabilidade se transformam noutras substâncias odoríferas, caso de alguns terpenóis, norisoprenóides em C_{13} e dióis terpénicos.

No potencial aromático da uva, além do aroma varietal livre e dos precursores de aromas, pode-se englobar o aroma pré-fermentativo uma vez que tem origem em precursores existentes na uva, podendo alguns dos seus componentes participar, ainda que de forma ténue, no aroma varietal (Figura 3.2).

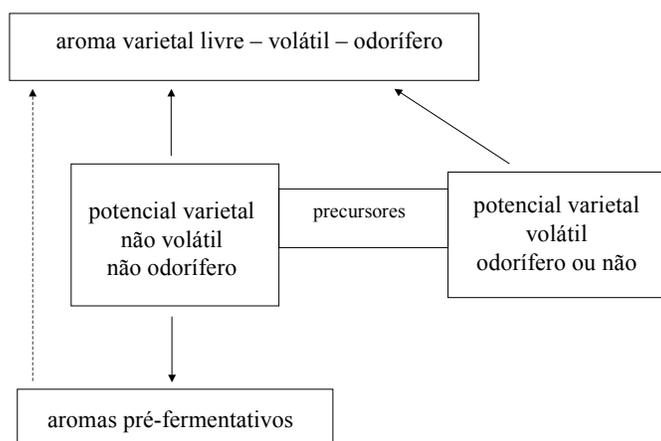


Figura 3.2 Potencial aromático da uva (adaptado de Baumes *et al.*, 1994).

Os constituintes ligados à tipicidade aromática das castas, na sua maioria, são os terpenóis, muito abundantes nas variedades moscatéis, as metoxipirazinas que caracterizam a família dos *Cabernet*, e os norisoprenóides em C_{13} bastante numerosos na casta *Chardonnay*. Recentemente têm sido identificados alguns tióis altamente odoríferos e que contribuem de forma importante para o aroma de algumas variedades.

3.2.1 Terpenóis

3.2.1.1 *Biossíntese dos terpenóides*

Nas plantas, os terpenóides são essenciais para os seus processos celulares básicos como sejam a manutenção da fluidez da membrana (esteróis), transporte de electrões (ubiquinona, plastoquinona), glicosilação de proteínas (dolicol) e na regulação do desenvolvimento celular (hormonas e proteínas reguladoras modificadas de terpenos). Utilizam ainda uma gama de terpenóides para fins específicos, incluindo toxinas defensivas (fitoalexinas sesqui e diterpénicas), sinais defensivos voláteis (mono e sesquiterpenos), polinizadores atractivos nos tecidos florais (monoterpenos) e fotoprotectores (isopreno e carotenóides) (McCaskill e Croteau, 1998b).

A biossíntese dos compostos terpénicos não foi ainda especificamente tratada para o caso da vinha. No entanto, constatou-se que em todos os organismos até hoje estudados aparecem esquemas metabólicos semelhantes, nomeadamente nas leveduras, em animais e em plantas aromáticas. É lógico pensar pois que para o caso da vinha se processe de modo semelhante (Bayonove, 1992; Bayonove *et al.*, 1998).

Todos os terpenos são formados por condensação cabeça-cauda de várias moléculas com 5 átomos de carbono, o isopentenilpirofosfato (IPP), pela chamada "*regra do isopreno*" (Ruzicka, 1953). As moléculas formadas por duas unidades, isto é, com 10 átomos de carbono, são chamadas monoterpenos, com 15 sesquiterpenos, com 20 diterpenos, com 25 sesterpenos, com 30 triterpenos e com 40 tetraterpenos.

O isopentenilpirofosfato pode ser sintetizado por duas vias distintas: a do ácido mevalónico e a do piruvato/gliceraldeído-3-fosfato (McCaskill e Croteau, 1998b; Rohmer, 1999). A primeira envolve condensação sequencial de três moléculas de acetil-CoA para gerar 3-hidroxi-3-metilglutaril-CoA que é depois convertido em ácido mevalónico numa reacção irreversível catalizada pela 3-hidroxi-3-metilglutaril-CoA redutase (Chappell, 1995). Depois, o ácido mevalónico é sequencialmente fosforilado e descarboxilado para gerar o IPP. A segunda via, proposta recentemente (Rohmer, 1999), estabelece que o isopentenilpirofosfato é sintetizado a partir do ácido pirúvico, via gliceraldeído-3-fosfato, desoxixilulose-5-fosfato, 2-metil-D-eritrose-4-fosfato e 2-metil-D-eritrol-4-fosfato.

Numa segunda etapa, o IPP é isomerizado a dimetilalilpirofosfato (DMAPP). Esta última molécula é considerada a unidade de partida para a síntese dos terpenóides, sendo o isopentenilpirofosfato, a unidade repetitiva. Assim, através de uma série de reacções de condensação destas duas unidades em C₅, catalizadas por prenil-transferases, são sintetizados os esqueletos de cada classe: geranilpirofosfato (GPP), farnesilpirofosfato (FPP) e geranilgeranilpirofosfato (GGPP) (Figura 3.3). Depois, o geranilpirofosfato dá origem aos monoterpenos, o farnesilpirofosfato aos sesquiterpenos e o geranilgeranilpirofosfato aos diterpenos por intermédio de reacções catalizadas por ciclases específicas (Chappell, 1995; Bohlmann *et al.*, 1998).

Os terpenóides superiores são formados a partir do geranilpirofosfato por condensação de moléculas de isopentenilpirofosfato, caso dos sesterpenos, ou por condensação de moléculas iguais, caso do farnesilpirofosfato e do geranilgeranilpirofosfato que originam os triterpenos e tetraterpenos, respectivamente.

À luz dos mais recentes desenvolvimentos, pode-se generalizar que a via do acetato-mevalonato, citoplasmática, é a principal responsável pela síntese dos esteróis e dos sesquiterpenóides, enquanto os cloroplastos (empregando a via do gliceraldeído-3-fosfato/piruvato) são os responsáveis principais pela síntese do isopreno, carotenóides, monoterpenos e diterpenos (McCaskill e Croteau, 1998b). No entanto o mecanismo de regulação de cada uma destas vias não está ainda completamente elucidado, nem a compartimentação bem

estabelecida. Inclusive, as duas vias podem coexistir no mesmo compartimento celular (McCaskill e Croteau, 1998a; Rohmer, 1999).

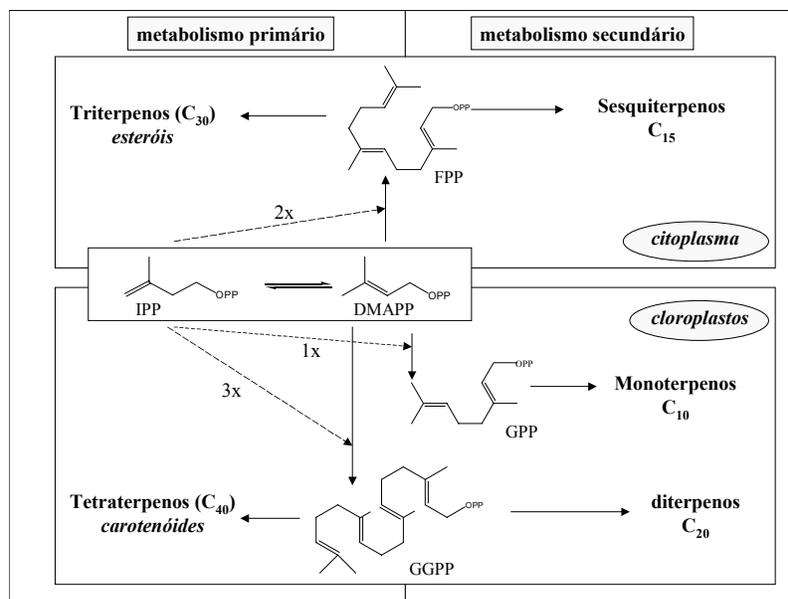


Figura 3.3 Biossíntese dos terpenóides nas plantas (adaptado de Bohlmann *et al.*, 1998).

3.2.1.2 Principais terpenos odoríferos nas uvas e no vinho

Foram já identificados cerca de 70 compostos terpênicos, uma quarentena na uva e uma trintena no vinho (Bayonove, 1992; Bayonove *et al.*, 1998; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000). Esses compostos pertencem a várias famílias: hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, ácidos (Tabela 3.1). Na maioria são compostos monoterpênicos e alguns sesquiterpenos.

No entanto, os que se apresentam mais interessantes do ponto de vista olfativo são os álcoois monoterpênicos como o linalol, o geraniol, o nerol, o α -terpineol, o citronelol, o Ho-trienol e alguns óxidos monoterpênicos como o óxido de nerol e o óxido de rosa (Tabela 3.2). Os aldeídos (geranial, neral e citronelal) são bastante odoríferos, mas são mais agressivos que os álcoois correspondentes. Os óxidos de linalol possuem limiares de percepção bastante superiores, da ordem dos 3 mg/L a 6 mg/L. Os dióis terpênicos também não apresentam propriedades olfativas de interesse, com exceção do (*E*)-8-hidroxilinalol (Bayonove *et al.*, 1998); podem, contudo, actuar como precursores de compostos odoríferos (ver ponto 3.2.5.2).

Tabela 3.1 Alguns compostos terpênicos identificados nas uvas e nos vinhos

Compostos	referências	notas de interesse ^m
<u>Hidrocarbonetos</u> : limoneno; α -terpineno; <i>p</i> -cimeno; mirceno, farneseno; γ -cadineno; γ -muroleno	a, b, j, k,	. não muito interessantes sob o ponto de vista olfativo
<u>Álcoois</u> : linalol; geraniol; nerol; citronelol; α -terpineol; Ho-trienol; 4-terpineol; 1-terpineol; <i>cis</i> -ocimeno; <i>trans</i> -ocimeno; farnesol; γ -cadinol	a, c, j, k, m	. álcoois monoterpênicos possuem odores florais fortes e característicos; 4-terpineol, 1-terpineol e <i>cis</i> -ocimeno menos frequentes
<u>Dióis</u> : 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol; 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol; 3,7-dimetilocta-1-eno-3,7-diol	d, e, f, j, k	. mais solúveis no vinho que os compostos com um única função álcool mas são bem menos odoríferos
<u>Trióis</u> : 3,7-dimetilocta-1-eno-3,6,7-triol	f, j, k	
<u>Ésteres</u> : acetato de geraniol; acetato de nerilol; acetato de citronelilo	j, k	
<u>Aldeídos</u> : neral; geraniol; citronelal	j, k	. muito odoríferos, mas mais agressivos que os álcoois
<u>Ácidos</u> : ácido gerânico	b, j	
<u>Óxidos</u> : óxidos pirânicos de linalol, <i>cis</i> - e <i>trans</i> -; óxidos furânicos de linalol, <i>cis</i> - e <i>trans</i> -; óxido de nerol; óxidos de rosa, <i>cis</i> - e <i>trans</i> -	a, b, j, k	. óxidos de linalol bastante menos odoríferos que o linalol
<u>Outros</u> : 2,2-dimetil-5-(1-metilpropenil)tetrahydrofurano; 2,6,6-trimetil-2-viniltetrahidropirano; 2- <i>exo</i> -hidroxi-1,8-cineol	l, m	. identificados de forma episódica

a- Stevens *et al.*, 1966; b- Schreier *et al.*, 1976; c- Schreier *et al.*, 1974; d- Rapp e Knipser, 1979; e- Rapp *et al.*, 1980; f- Williams *et al.*, 1980b; g- Rapp *et al.*, 1983; h- Rapp *et al.*, 1984; i- Strauss *et al.*, 1988; j- Marais, 1983; k- Bayonove, 1992; l- Bitteur *et al.*, 1990; m- Bayonove *et al.*, 1998

Os três principais terpenóis (linalol, geraniol e nerol) contribuem de forma decisiva para o aroma das castas moscatel (Boidron e Torres, 1982). Além disso, alguns terpenóis contribuem certamente para a tipicidade de outras castas aromáticas não moscatel (*Gewürztraminer*, *Riesling*, *Müller-Thurgau*, etc.) uma vez que estão presentes em concentrações acima do seu limiar de percepção (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

Tabela 3.2 Odor e limiar de percepção de alguns álcoois e óxidos monoterpênicos mais importantes do aroma da uva e do vinho

composto	odor	limiar de percepção/(μ g/L)
linalol	anis, terpenoide ^b ; floral ^d ; rosa ^h	80 ^b ; 100 ^{a,c} ; 50 ^h
geraniol	rosa ^h ; floral ⁱ	100 ^a ; 130 ^{c,h}
nerol	lima, floral ^b ; rosa ^h	500 ^b ; 400 a 500 ^a ; 400 ^{c,h}
citronelol	limão verde ^e ; citronela ^h	18 ^h
α -terpineol	pinho, tília ^f ; lírio ^h	110 ^g ; 400 ^h
Ho-trienol	tília ^h	110 ⁱ
óxido de rosa, <i>cis</i> -	verde, floral ^l	0,2 ^k
óxido de nerol	fruto verde ^g	100 ^g

a- Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975; b- Meilgaard, 1975; c- Terrier, 1972; d- Miller *et al.*, 1987; e- Dugclay *et al.*, 1992; f- Bayonove *et al.*, 1976b; g- Simpson, 1979b; h- Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000; i- Simpson, 1978b; j- Chisholm *et al.*, 1995; k- Guth, 1997; l- Ong e Acree, 1999

É sabido também que os terpenóis, quando misturados, exercem um efeito sinérgico uns sobre os outros, ou seja, o limiar de percepção da mistura torna-se inferior ao do seu componente mais odorífero (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975 e 2000).

3.2.1.3 Teores em terpenóis nas uvas e nos vinhos

A maioria das castas tintas ou brancas, aromáticas ou não, contém terpenóis. As variedades moscatéis são as mais ricas, representando 40 % a 50 % das substâncias aromáticas quantificáveis, a que correspondem concentrações da ordem dos 500 µg/L a 1700 µg/L (Dimitriadis e Williams, 1984; Günata *et al.*, 1985a).

Uma vez que os resultados quantitativos disponíveis são obtidos utilizando diferentes técnicas de análise e dizem respeito a amostras colhidas em anos e regiões diferentes, não é fácil estabelecer uma comparação directa das diferentes castas no que concerne aos teores em compostos aromáticos. No entanto, é possível estabelecer uma classificação geral das castas com base no teor em monoterpenos (Tabela 3.3) permitindo a sua divisão em variedades moscatel (intensivamente aromáticas), variedades aromáticas não moscatel e variedades neutras (Strauss *et al.*, 1986b).

Tabela 3.3 Classificação de algumas variedades de *Vitis vinifera* baseada no teor em monoterpenos totais (livres + glicosilados) (Strauss *et al.*, 1986b)

Variedades moscatel	Variedades aromáticas não moscatel	Variedades neutras
<i>Muscat d'Alexandrie</i>	<i>Gewürztraminer</i>	<i>Bacchus</i>
<i>Muscat de Frontignan</i>	<i>Huxel</i>	<i>Cabernet-Sauvignon</i>
<i>Muscat Bianco del Piemonte</i>	<i>Kerner</i>	<i>Carignan</i>
<i>Muscat de Hambourg</i>	<i>Morio-Muskat</i>	<i>Chardonnay</i>
<i>Muscat Ottonel</i>	<i>Müller-Thurgau</i>	<i>Chasselas</i>
	<i>Riesling</i>	<i>Cinsault</i>
	<i>Scheurebe</i>	<i>Clairette</i>
	<i>Schonburger</i>	<i>Dattier de Beyrouth</i>
	<i>Siegerebe</i>	<i>Doradillo</i>
	<i>Sylvaner</i>	<i>Forta</i>
	<i>Würzger</i>	<i>Grenache</i>
		<i>Merlot</i>
		<i>Nobling</i>
		<i>Rülander</i>
		<i>Syrah</i>
		<i>Terret</i>
		<i>Thompson Seedless</i>
		<i>Ugni blanc</i>

Infelizmente, apesar de Portugal ser um país vinícola por excelência, as listas publicadas não costumam comportar castas portuguesas, talvez pelo facto de haver poucos estudos nesse sentido.

3.2.1.4 Localização no bago e evolução com a maturação

Estudos efectuados em duas castas moscatel, *Muscat de Frontignan* e *Muscat d'Alexandrie* (Günata *et al.*, 1985b; Wilson *et al.*, 1986), revelaram que na uva madura, os terpenóis mais importantes bem como o álcool benzílico e o 2-feniletanol estão localizados sobretudo na película. Cerca de 90 % do nerol e do geraniol estão aí concentrados, enquanto cerca de 50 % do linalol está no sumo.

Wilson *et al.* (1984) e Günata *et al.* (1985b) mostraram que os teores dos principais terpenóis livres das castas *Muscat de Frontignan* e *Muscat d'Alexandrie* aumentam, de um modo geral, durante o desenvolvimento do bago. A biossíntese é mais notória, no entanto, a partir do pintor, aumentando até se atingir a maturação. Depois, alguns compostos como o linalol, o α -terpineol e o citronelol diminuem enquanto outros como o nerol e o geraniol continuam a aumentar. Estes resultados foram, de um modo geral, confirmados por Razungles *et al.* (1993) para a casta *Muscat d'Alexandrie*.

3.2.2 Metoxipirazinas

As metoxipirazinas presentes nas uvas e nos vinhos são compostos heterocíclicos azotados provenientes provavelmente do catabolismo dos ácidos aminados (Bayonove *et al.*, 1998; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000), embora a sua origem não esteja ainda completamente elucidada. Os compostos mais referidos na literatura como tendo maior impacto olfactivo são a 2-metoxi-3-isobutilpirazina, a 2-metoxi-3-isopropilpirazina e a 2-metoxi-3-*sec*-butilpirazina (Figura 3.4). Destas três pirazinas, a que mais contribui para as notas terrosas e vegetais que lembram o pimento verde e os espargos, é a 2-metoxi-3-isobutilpirazina (Bayonove *et al.*, 1975; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000). Allen *et al.* (1991) demonstraram mesmo que o aroma vegetal dos vinhos *Sauvignon blanc* está directamente correlacionado com o teor deste composto.

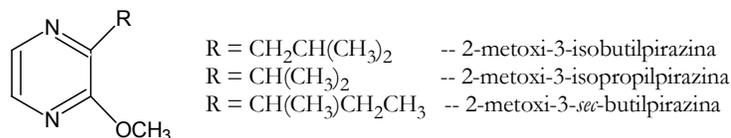


Figura 3.4 Principais metoxipirazinas encontradas nas uvas e nos vinhos.

Na espécie *Vitis vinifera*, estes compostos foram identificados principalmente em uvas e vinhos de *Cabernet-Sauvignon* (Bayonove *et al.*, 1975; Allen *et al.*, 1994), *Cabernet Franc* e *Sauvignon blanc*

(Augustyn *et al.*, 1982; Lacey *et al.*, 1991). Foram detectadas metoxipirazinas também nas castas *Merlot* e *Semillon*, conferindo uma nota herbácea às uvas pouco maduras.

Estas substâncias altamente odoríferas possuem limiares de percepção extremamente baixos, da ordem de alguns nanogramas por litro (Tabela 3.4). Somente a 2-metoxi-3-isobutilpirazina e a 2-metoxi-3-isopropilpirazina parecem contribuir para a definição aromática das variedades citadas já que a 2-metoxi-3-*sec*-butilpirazina está presente quase sempre abaixo do limiar de percepção.

Tabela 3.4 Limiares de percepção, descritores olfactivos e teores das principais metoxipirazinas encontradas nos vinhos

metoxipirazina	limiar de percepção/(ng/L)			descritores	teores em vinhos/(ng/L)
	água	vinho ^b			
		branco	tinto		
2-metoxi-3-isobutilpirazina	2 ^{a,b,c}	2 a 8	2 a 16	Pimento verde ^{a,b}	35 ^c ; 0,6 a 38,1 ^d
2-metoxi-3-isopropilpirazina	2 ^{a,c}			Pimento verde ^a , terra ^a	0,9 a 5,6 ^d
2-metoxi-3- <i>sec</i> -butilpirazina	1 ^{a,b}			Pimento verde ^a	0,1 a 1,0 ^d
2-metoxi-3-etilpirazina	400 ^a			Pimento verde ^a , terra ^a	

a - Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000; b - Bayonove *et al.*, 1998; c - Harris *et al.*, 1987; d - Lacey *et al.*, 1991; e - Dubois, 1994b

A maioria das metoxipirazinas encontra-se na película das uvas (Bayonove *et al.*, 1975) e o seu teor depende do grau de maturação uma vez que decresce rapidamente após o pintor (Lacey *et al.*, 1991). Os mesmos autores referem, por outro lado, que as uvas *Sauvignon blanc* amadurecidas em climas mais frios são mais ricas nestes compostos. Os teores encontrados nas uvas são semelhantes aos encontrados nos vinhos.

Sob idênticas condições climáticas, um aumento da exposição solar das uvas durante a maturação reduz o seu teor em metoxipirazinas, provavelmente devido à fotossensibilidade destes compostos (Heymann *et al.*, 1986).

O tipo de solo também tem influência decisiva na concentração de metoxipirazinas em vinhos *Merlot*, *Cabernet Franc* e *Cabernet-Sauvignon* devido ao seu efeito no crescimento vegetativo. Para a casta *Cabernet-Sauvignon*, solos saibrosos e bem drenados originam menores concentrações do que solos argilosos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

Outras pirazinas foram identificadas em uvas e vinhos, mas são muito menos odoríferas que as três mencionadas anteriormente. São citadas a 2-metoxi-3-metilpirazina (Harris *et al.*, 1987) e a 2-metoxi-3-etilpirazina (Augustyn *et al.*, 1982).

Refira-se ainda que embora o carácter a “pimento verde” associado à presença de metoxipirazinas em vinhos *Cabernet-Sauvignon* seja apreciado nalgumas regiões produtoras, em Bordéus, um odor excessivo é considerado um defeito e está associado a uma má maturação das uvas (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

3.2.3 Tióis voláteis

Normalmente associa-se uma conotação negativa ao cheiro emanado pelos compostos sulfurados (Darriet *et al.*, 1999). No entanto, foram identificados em vinhos alguns compostos desta família química com propriedades aromáticas interessantes, quer por apresentar um limiar de percepção extremamente baixo, quer pelos descritores de aroma a eles associados.

Há muito que se sabia que o aroma típico da casta *Sauvignon blanc* não podia ser somente atribuído à presença de metoxipirazinas (ver ponto 3.2.2). As notas a buxo, a giesta, a toranja e a maracujá, típicas dos vinhos desta casta podem ser explicadas actualmente pela presença de alguns compostos sulfurados voláteis, comumente designados por tióis voláteis (Tominaga e Dubourdieu, 2000).

Os principais tióis voláteis identificados são a 4-mercapto-4-metil-2-pentanona, o acetato de 3-mercaptohexilo, o 4-mercapto-4-metil-2-pentanol, o 3-mercapto-1-hexanol e o 3-mercapto-3-metil-1-butanol (Darriet *et al.*, 1993; Tominaga *et al.*, 1996; Tominaga e Dubourdieu, 2000).

Estes compostos não são característicos somente dos vinhos *Sauvignon blanc*. Foram também identificados em vinhos de várias outras castas brancas como a *Gewürztraminer*, a *Riesling*, a *Pinot gris*, a *Muscat d'Alsace*, a *Pinot blanc*, a *Sylvaner*, a *Colombard*, a *Petit Manseng* e a *Semillon* (Tominaga *et al.*, 2000) e tintas como a *Cabernet-Sauvignon* e a *Merlot* (Bouchiloux *et al.*, 1998).

Trata-se de compostos com limiares de percepção extremamente baixos, da ordem dos nanogramas por litro (Tabela 3.5), com excepção do 3-mercapto-3-metil-1-butanol que é de 1,5 µg/L. Foi demonstrado que o odor a buxo dos vinhos *Sauvignon blanc* está fortemente correlacionado com a 4-mercapto-4-metil-2-pentanona e o acetato de 3-mercaptohexilo, e o aroma a maracujá e toranja com o 3-mercapto-1-hexanol (Tominaga e Dubourdieu, 2000).

Na Tabela 3.5 apresentam-se os teores de tióis voláteis presentes nos vinhos de algumas variedades. Como se pode constatar, estes compostos podem contribuir de forma significativa para as cambiantes aromáticas de vinhos de outras variedades para além do *Sauvignon blanc*. A 4-mercapto-4-metil-2-pentanona parece contribuir fortemente para o aroma dos vinhos da casta *Muscat d'Alsace* e o 3-mercapto-1-hexanol para o dos vinhos *Gewürztraminer*, *Petit Manseng* e

Colombard. O acetato de 3-mercaptopentano parece ser importante nos vinhos jovens de *Petit Manseng* e *Colombard*. Por outro lado, o 3-mercaptopentano não parece contribuir nunca para o aroma dos vinhos analisados.

Note-se que estes compostos podem apresentar odores desagradáveis quando presentes em concentrações elevadas. Por exemplo a 4-mercaptopentano pode apresentar cheiro a urina de gato (Tominaga e Dubourdieu, 2000).

Tabela 3.5 Limiares de percepção, odores e teores, nalguns vinhos, dos principais tióis voláteis favoráveis à qualidade

Tiol	L. P. ^c /(ng/L)		Odor ^{b,c}	Teor em vinhos ^b /(ng/L)					
	água	solução modelo*		Sau	Gwt	Rsl	Mus	PeM	Col
4-mercaptopentano	0,1	0,8	buxo, giesta	4 a 44	0 a 15	0 a 8	30 a 100	0	0
4-mercaptopentanol	20	55	casca de citrinos	0 a 100	5 a 10	0 a 4	4 a 30	0	0
3-mercaptopentano	1300	1500	alho francês cozido	80 a 130	900 a 1400	45 a 110	20 a 140	20 a 40	0
acetato de 3-mercaptopentano	2,3	4,2	buxo, maracujá	600 a 1200	2 a 6	0 a 3	0	5 a 100	20 a 60
3-mercaptopentanol	17	60	toranja, maracujá	0 a 800	2000 a 3300	550 a 1000	260 a 600	1000 a 5000	400 a 1000

L.P. – limiar de percepção olfativo; Sau – *Sauvignon blanc*; Gwt – *Gewürztraminer*; Rsl – *Riesling*; Mus – *Muscat d'Alsace*; PeM – *Petit Manseng*; Col – *Colombard*; * - 12 % etanol (v/v) + 5 g/L ácido tartárico; a- Tominaga *et al.*, 1998a; b- Tominaga e Dubourdieu, 2000; c- Tominaga *et al.*, 2000

3.2.4 Norisoprenóides em C₁₃

A degradação oxidativa dos carotenóides (Figura 3.5) produz, entre outros, derivados com 9, 10, 11 e 13 átomos de carbono (Enzell, 1985; Razungles e Bayonove, 1996). Entre eles, os compostos com 13 átomos de carbono, norisoprenóides em C₁₃, têm propriedades olfativas interessantes.

De um ponto de vista químico, os norisoprenóides em C₁₃ estão divididos em dois grupos: megastigmanos e não-megastigmanos. Cada um deles inclui um número elevado de compostos voláteis (Figura 3.6). O esqueleto megastigmano é caracterizado por um anel ciclohexano substituído nos carbonos 1, 5 e 6, e uma cadeia alifática insaturada com 4 átomos de carbono ligados a C6. O esqueleto pode ser oxigenado no carbono 7 (série damascenona) ou no carbono 9 (série ionona).

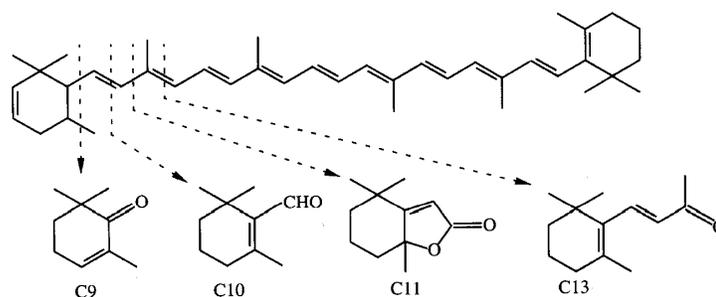


Figura 3.5 Degradação dos carotenóides conduzindo à formação dos norisoprenóides em C₉, C₁₀, C₁₁ e C₁₃ (segundo Enzell, 1985).

Os norisoprenóides em C₁₃ estão presentes na uva praticamente sob a forma de precursores glicosilados (ver ponto 3.2.5.5), podendo no entanto aparecer de forma episódica no estado livre. São mais abundantes nos vinhos já que os precursores são susceptíveis de sofrer hidrólise ácida e enzimática. As agliconas, na maioria compostos polihidroxilados não odoríferos, podem depois sofrer rearranjos originando compostos com propriedades olfactivas interessantes.

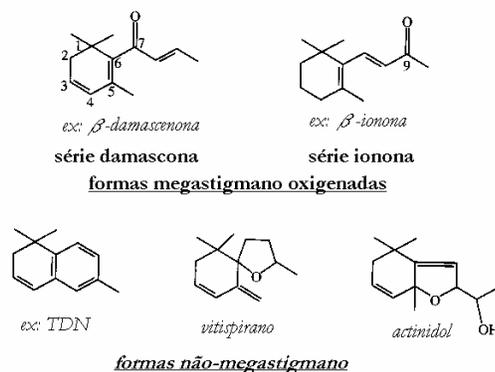


Figura 3.6 Principais famílias dos derivados norisoprenóides em C₁₃ nas uvas (adaptado de Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

Entre os megastigmanos, a β-damascenona e a β-ionona são os compostos mais frequentemente citados. O primeiro possui um aroma complexo a flores, fruto tropical e compota de maçã, tem um limiar de percepção olfactivo relativamente baixo e está presente em muitas variedades de uva (Baumes *et al.*, 1986; Sefton *et al.*, 1993). Foram encontrados teores mais elevados em vinhos tintos do que em brancos (Tabela 3.6). A sua concentração é particularmente elevada nos VDN (*Vin Doux Naturel*) elaborados com uvas moscatel.

Tabela 3.6 Concentrações de β -damascenona e de β -ionona em vários vinhos, e respectivos limiares de percepção (adaptado de Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000)

	teores em vinhos/(ng/L)			limiar de percepção/(ng/L) (solução hidroalcoólica)
	brancos	tintos	VDN moscatel	
	(12 amostras)	(64 amostras)	(1 amostra)	
β -damascenona	89 a 1505	5 a 6460	11900	45
β -ionona	0 a 59	0 a 2451	72	800

A β -ionona tem aroma característico a violeta tendo sido identificada em várias castas brancas incluindo moscatéis (Schreier *et al.*, 1976; Etiévant *et al.*, 1983). No entanto, a sua contribuição para o aroma dos vinhos brancos é desprezável.

Outros norisoprenóides em C_{13} megastigmanos como o 3-oxo- α -ionol (odor a tabaco), a 3-hidroxi- β -damascona (chá e tabaco) e a β -damascona (tabaco e fruto) foram identificados em vinhos. No entanto, mesmo presentes em elevadas concentrações nalguns casos, o seu impacto olfactivo é desprezável (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

Também são mencionados frequentemente alguns norisoprenóides não-megastigmanos odoríferos. O mais importante é o TDN (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno) com odor a querosene, e desempenha papel importante nos vinhos *Riesling* velhos (Simpson, 1978b). Normalmente ausente nas uvas e nos vinhos jovens, pode atingir teores da ordem dos 200 μ g/L, sendo o seu limiar de percepção de 20 μ g/L. O vitispirano e os actinidóis, da mesma família, apresentam odores a cânfora.

Muitos dos não-megastigmanos derivam dos megastigmanos por reacções químicas em meio ácido (Sefton *et al.*, 1989).

3.2.5 Precusores de aromas varietais

Os trabalhos que conduziram à noção de precusores foram realizados sobre uvas moscatel onde se contabilizou a componente varietal livre formada pelos terpenóis e uma componente varietal sob a forma de precusores glicosilados (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975; Boidron e Torres, 1982; Bayonove *et al.*, 1984; Dimitriadis e Williams, 1984; Günata *et al.*, 1985b). Hoje sabe-se que várias substâncias podem desempenhar o papel de precusores de aromas como polióis terpénicos, carotenóides e derivados voláteis, glicosídeos, conjugados de cisteína, compostos fenólicos e ácidos gordos. Haverá certamente outros que não foram ainda identificados.

3.2.5.1 Monoterpenos

Os terpenóis são mais ou menos sensíveis a reacções de hidratação e oxidação (Strauss *et al.*, 1986b). Estes fenómenos podem ocorrer durante o envelhecimento do vinho. Por exemplo, ao fim de três meses, o linalol origina nerol, geraniol, α -terpineol e 6,7-dihidroxi-linalol (Bayonove *et al.*, 1998). Também a *Botrytis cinerea* pode metabolizar os terpenóis para formar numerosos outros compostos terpénicos (Boidron, 1978).

Pensa-se que o ácido (*E*)-2,6-dimetil-6-hidroxi-2,7-octadienóico, identificado em vinhos *Riesling* sob a forma de conjugado de glucose, possa actuar como precursor da “*wine lactone*”, composto com odor adocicado e a coco e com limiar de percepção muito baixo (Bonnländer *et al.*, 1998). Por outro lado, o óxido de rosa tem como possíveis precursores dois derivados hidroxilados do citronelol, o 3,7-dimetil-octa-5-eno-1,7-diol e o 3,7-dimetil-octa-7-eno-1,6-diol (Rapp *et al.*, 1984).

3.2.5.2 Polióis terpénicos

Foram identificadas cerca de 25 formas oxidadas e hidroxiladas dos principais monoterpenóis em variedades com carácter moscatel (Figura 3.7).

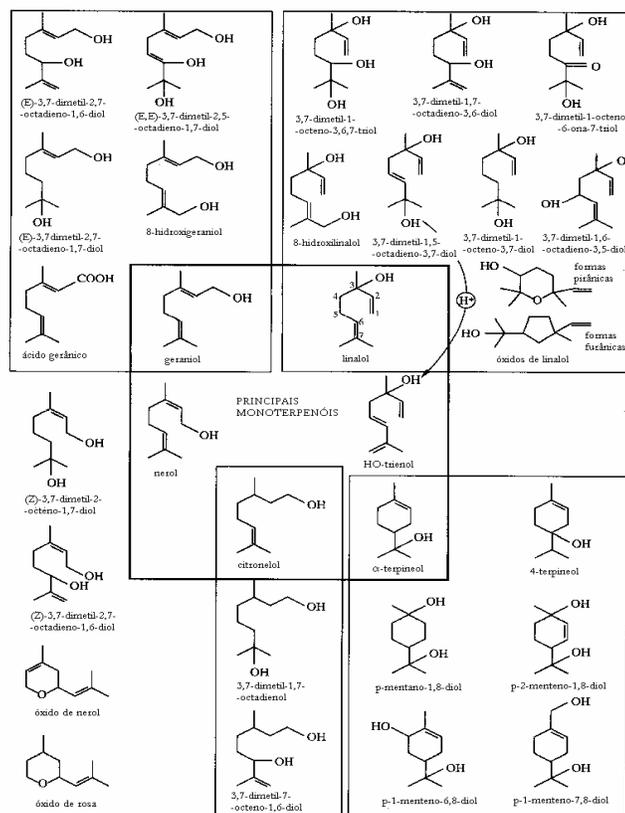


Figura 3.7 Principais monoterpenóis e derivados identificados nas uvas e no vinho (adaptado de Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

O papel dos polióis como precursores de compostos aromáticos foi estabelecido por Williams *et al.* (1980a) que demonstraram que o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol*, o 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol*, o 3,7-dimetilocta-1-eno-3,6,7-triol* e o 3,7-dimetilocta-1-eno-3,7-diol* (hidrato de linalol) podem sofrer rearranjos originando compostos de mais baixo limiar de percepção, quando aquecidos a 70 °C durante 15 minutos ao *pH* do mosto (Figura 3.8). Mostraram ainda que, os três primeiros polióis podem sofrer rearranjos mesmo à temperatura ambiente e *pH* do mosto.

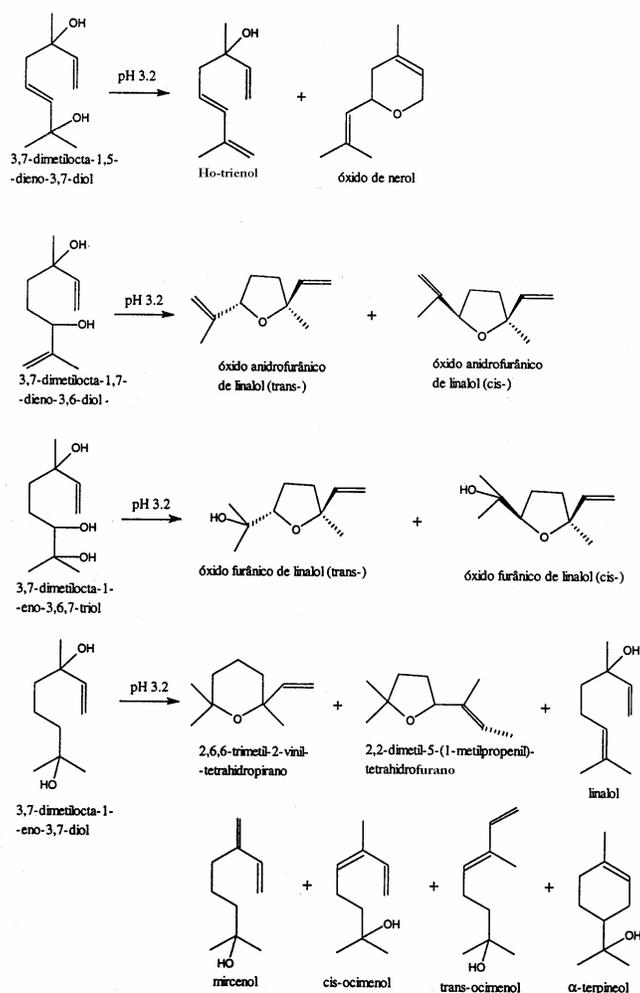


Figura 3.8 Hidrólise ácida de alguns polióis da uva (Williams *et al.*, 1980a).

* pelas regras de precedência da IUPAC (Campos e Mourato, 1999), os nomes dos compostos devem ser: 2,6-dimetilocta-3,7-dieno-2,6-diol, 2,6-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol, 2,6-dimetilocta-7-eno-2,3,6-triol e 2,6-dimetilocta-7-eno-2,6-diol, respectivamente. No entanto, uma vez que a maioria dos investigadores utiliza esta nomenclatura, optou-se por a usar também neste texto

Por outro lado, Wilson *et al.* (1984) verificaram que na casta *Muscat d'Alexandrie*, o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol aparece em concentrações superiores à soma de todos os outros terpenóis.

3.2.5.3 Ácidos gordos

No decorrer do esmagamento das uvas, na fase pré-fermentativa (ver ponto 3.3), formam-se quantidades relativamente importantes de álcoois e aldeídos com 6 átomos de carbono. Alguns têm um odor a folhas cortadas, a verdura, gosto amargo e um limiar de percepção olfativo baixo. Podem contribuir para o aroma de alguns vinhos (Cordonnier e Bayonove, 1981). Os seus precursores são ácidos gordos insaturados.

Estudos efectuados em algumas variedades de *Vitis vinifera* mostraram que os teores em ácidos gordos são da ordem dos 500 mg por kg de bagos (excluindo as grainhas). Os ácidos gordos insaturados representam 70 % a 75 % do total, sendo mais de metade (55 % a 63 % no caso da casta *Carignan*) atribuídos aos ácidos linoleico e linolénico; os outros ácidos –palmítico, oleico, esteárico, behénico e araquídico– estão presentes em quantidades muito mais limitadas. Poucas diferenças foram encontradas nos teores destes ácidos nas diversas castas (Bayonove *et al.*, 1998).

Os ácidos gordos não existem na uva sob a forma livre. Encontram-se esterificados e associados a diferentes classes de lípidos: fosfolípidos (64 % a 71 % dos lípidos totais), lípidos neutros (17 % a 24 %) e glicolípidos (8 % a 14 %). Os lípidos destas três classes são na sua maioria polinsaturados.

Excluindo as grainhas, a película comporta 1,5 a 3 vezes mais ácidos gordos que a polpa. É também mais rica em glicolípidos (5 vezes mais) que são os mais ricos em ácidos linoleico e linolénico (Roufet *et al.*, 1987).

No decurso da maturação, o bago empobrece em ácidos gordos polinsaturados, principalmente em lípidos neutros e glicolípidos. No entanto, o ácido linoleico varia relativamente pouco. Pelo contrário o ácido oleico aumenta.

3.2.5.4 Carotenóides e derivados voláteis

Os carotenóides têm a mesma origem que os terpenóis possuindo apenas um grau de polimerização mais elevado (ver ponto 3.2.1.1). O seu teor na uva varia de 15 µg/kg a 2000 µg/kg de uvas conforme a casta, o local e o ano da vindima (Razungles e Bayonove, 1996). Os mais abundantes são a luteína e o β-caroteno, seguidos de longe pela neoxantina e a flavoxantina e depois pela violaxantina, a 5,6-epoxiluteína e a luteoxantina. A uva possui ainda vestígios de

α -caroteno, de fitoeno e de fitoflueno. Sendo bastante lipofílicos, apenas se encontram nas partes sólidas, polpa e película, sendo esta última bastante mais rica (Razungles, 1985; Razungles *et al.*, 1987, 1988 e 1996).

A luz e as oxidases (polifenol-oxidase, lipoxigenase) são capazes de cindir os carotenóides em fragmentos mais pequenos, com 9, 10, 11, e 13 átomos de carbono, ao mesmo tempo mais solúveis e mais voláteis e odoríferos (Razungles, 1985). Destes, os que apresentam propriedades odoríferas mais interessantes são os compostos com 13 átomos de carbono, os norisoprenóides em C₁₃.

Em função dos fragmentos encontrados na uva, e sobretudo no vinho, supõe-se que a cisão oxidativa conduz inicialmente a compostos como a β -ionona, a α -ionona, a 3-hidroxi- β -ionona, a 3-hidroxi- α -ionona, a 3-hidroxi-5,6-epoxi- β -ionona e a “*grasshopper ketone*”, que constituem a primeira etapa para a formação de uma enorme quantidade de compostos de esqueleto megastigmano (Williams *et al.*, 1992; Winterhalter, 1996).

Os norisoprenóides hidroxilados (1, 2 ou 3 grupos OH) provêm quer das xantofilas de onde derivam quer do rearranjo das formas 5,6 ou 5,8-oxidadas, quer ainda de reduções das formas não hidroxiladas; depois são esterificados com a glucose, maioritariamente (Winterhalter, 1996). Assim, a maior parte destes norisoprenóides em C₁₃ não existe na forma livre na uva (somente vestígios, quando presentes), mas encontram-se em relativa abundância na forma de β -D-glucopiranosídeos (ver ponto 3.2.5.5). A maior parte das agliconas não tem propriedades aromáticas, mas podem actuar no vinho como precursores de compostos odoríferos (Winterhalter, 1992; Winterhalter e Schreier, 1994). É o caso do 3-hidroxi-7,8-dehidro- β -ionol precursor da β -damascenona e da 3-hidroxi- β -ionona precursor do TDN (Winterhalter e Schreier, 1994; Winterhalter *et al.*, 1997).

Alguns norisoprenóides odoríferos só aparecem em vinhos que sofreram um longo envelhecimento, originados muitas vezes a partir de outros norisoprenóides menos odoríferos (Winterhalter *et al.*, 1990; Winterhalter, 1991, 1992, 1993; Marais *et al.*, 1992b).

Razungles *et al.* (1988 e 1993) verificaram que a neoxantina, a luteína, a 5,6-epoxiluteína e o β -caroteno diminuem ao longo da maturação do bago de uvas *Muscat d'Alexandrie* enquanto que o teor em compostos norisoprenóides em C₁₃ glicosilados (3-hidroxi- β -damascona, 3-oxo- α -ionol, 4-oxo- β -ionol, 3-hidroxi- β -ionol e 3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionol) aumenta (Figura 3.9).

Uma elevada exposição solar favorece tanto a síntese de carotenóides, antes do pintor, como a sua degradação conduzindo ao aparecimento dos norisoprenóides em C₁₃, depois do pintor (Razungles e Bayonove, 1996).

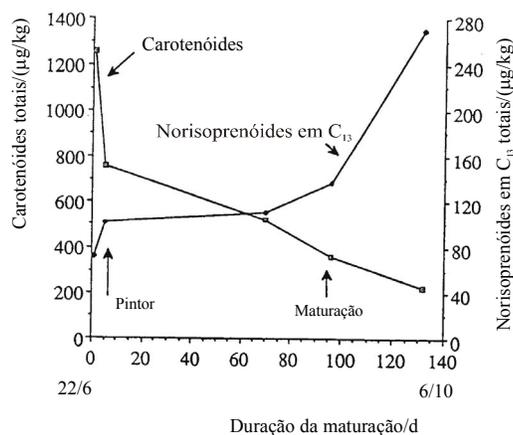


Figura 3.9 Evolução dos carotenóides e dos norisoprenóides em C₁₃ ao longo da maturação em uvas da casta *Muscat d'Alexandrie* (adaptado de Razungles *et al.*, 1993).

3.2.5.5 Glicosídeos

Os precursores glicosilados são bastante numerosos e relativamente abundantes. Nas castas moscatel, o teor dos mais comuns (tipo terpénico) pode atingir os 6,5 mg/L a 28 mg/L (Voirin, 1990 referido por Bayonove *et al.*, 1998). Mas a maioria das variedades possui compostos aromáticos na forma livre e na forma glicosilada, sendo estes últimos, em geral, mais abundantes (Dimitriadis e Williams, 1984; Günata *et al.*, 1985b).

São constituídos por uma ou duas moléculas de açúcar ligadas entre si e que, por sua vez, estão ligadas a uma aglicona volátil; esta última pode ser um álcool monoterpénico (onde os principais são o linalol, o geraniol e o nerol), óxidos de linalol, polióis terpénicos, álcoois lineares ou cíclicos (hexanol, 2-feniletanol, álcool benzílico, etc.), norisoprenóides em C₁₃, ácidos fenólicos e fenóis voláteis como a vanilina (Bayonove *et al.*, 1998; Di Stefano, 1999). Importa realçar que a maioria dos norisoprenóides em C₁₃ identificados até à data se encontra na forma de monoglicosídeos (Winterhalter e Skouroumounis, 1997; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000) embora também tenham sido identificadas algumas formas diglicosiladas (Marinos *et al.*, 1994; Baltenweck-Guyot *et al.*, 1996).

Têm sido referidos na literatura o β-D-glucopiranosídeo, o 6-0-α-L-ramnopiranosil-β-D-glucopiranosídeo (rutinose), o 6-0-α-L-arabinofuranosil-β-D-glucopiranosídeo e o 6-0-β-D-

-apiofuranosil- β -D-glucopiranosídeo (Williams *et al.*, 1982a; Voirin *et al.*, 1990). Mas, recentemente, Watanabe *et al.* (1997) identificaram um α -D-glucopiranosídeo de 2-feniletanol em vinhos *Riesling*.

Na Figura 3.10 estão representadas as estruturas dos glicosídeos encontrados na uva e algumas das agliconas voláteis a eles associadas.

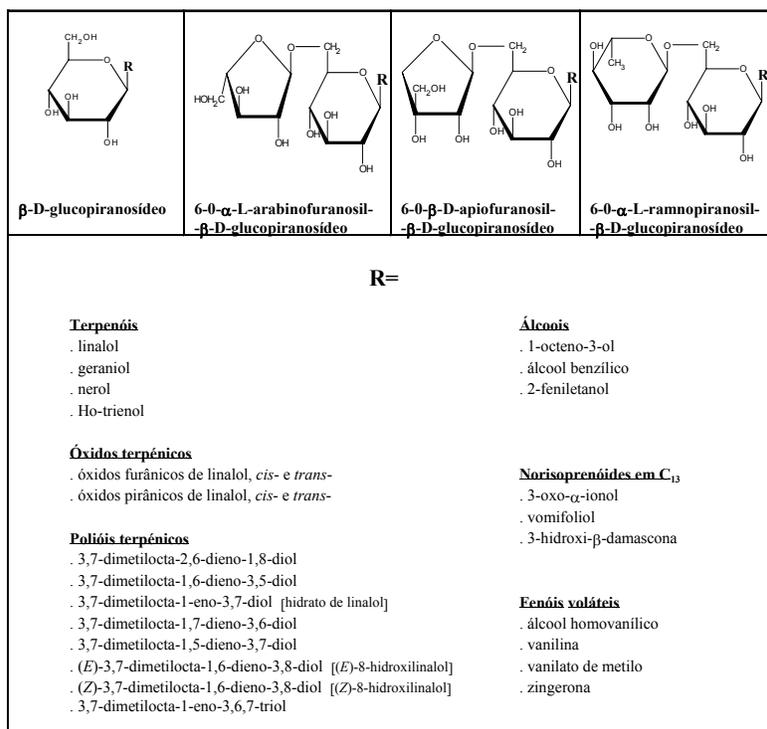


Figura 3.10 Glicosídeos e algumas das agliconas encontrados na uva (adaptado de Bayonve, 1992).

Estes compostos glicosilados, como foi já referido, podem ser hidrolisados por via ácida (Williams *et al.*, 1981 e 1982b) ou por via enzimática (Günata *et al.*, 1985a). A hidrólise ácida a quente é susceptível de libertar substâncias voláteis que não traduzem as agliconas das formas ligadas. Com efeito, foi demonstrado que os produtos formados são diferentes conforme se trabalha a *pH* 1,0 ou *pH* 3,2 (Williams *et al.*, 1982b) e que as condições ácidas podem induzir rearranjos de alguns polióis terpénicos (Williams *et al.*, 1980a).

Sabe-se que a hidrólise enzimática ocorre por acção de quatro enzimas [α -ramnosidase (EC 3.2.1.40), α -arabinosidase (EC 3.2.1.55), β -apiosidase e β -glucosidase (EC 3.2.1.21)] em duas etapas (Günata *et al.*, 1988; Dupin *et al.*, 1992). Na primeira dá-se a quebra da ligação 1,6 dos dissacáridos por uma α -L-ramnosidase, uma α -L-arabinosidase ou uma β -D-apiosidase, havendo

libertação de ramnose, arabinose, apiose e de β -D-glucosídeos. Na segunda etapa actua uma β -D-glucosidase libertando a aglicona aromática (Figura 3.11).

Recentemente, Günata *et al.* (1998) mostraram existir uma endoglicosidase nas películas de uvas *Muscat d'Alexandrie* capaz de hidrolisar a ligação heterosídica libertando numa só etapa a aglicona volátil. No entanto, existem glicosídeos que não são susceptíveis de hidrólise enzimática pelas referidas enzimas. É o caso do N- β -D-glucopiranosídeo de 2-etil-3-metilmaleimida identificado em vinhos *Riesling* (Baderschneider *et al.*, 1997).

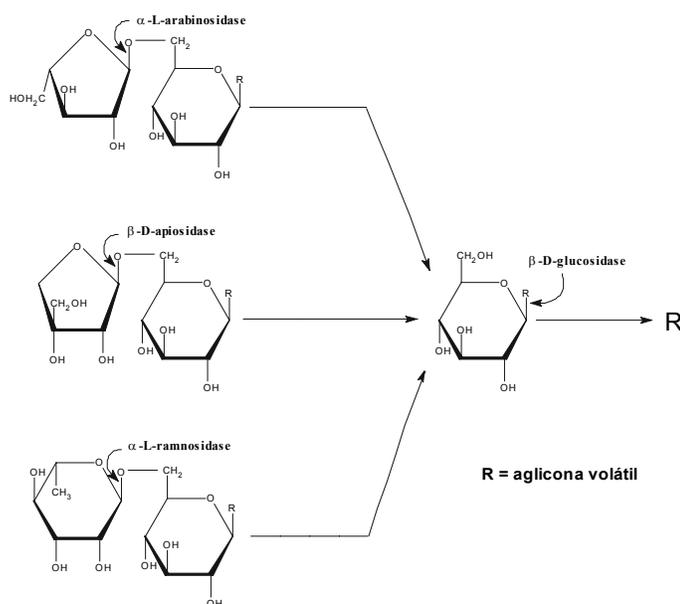


Figura 3.11 Mecanismo da hidrólise enzimática dos precursoros glicosilados.

Voirin *et al.* (1992) efectuaram estudos sobre os glicosídeos de uvas de variedades aromáticas atendendo apenas àqueles que possuem como aglicona os terpenóis mais aromáticos, do mesmo nível de oxidação do linalol. Constataram que os apiosilglucosídeos e os arabinosilglucosídeos são os mais abundantes (consoante as castas: 28 % a 46 % e 32 % a 58 %, respectivamente), aparecendo depois os ramnosilglucosídeos (6 % a 13 %) e por fim os glucosídeos (4 % a 9 %), como se pode constatar na Figura 3.12.

De um modo geral, os arabinosilglucosídeos e os apiosilglucosídeos tendo por aglicona compostos ao nível de oxidação do linalol (linalol, geraniol, nerol, álcool benzílico e 2-feniletanol) são bastante mais abundantes que aqueles que têm uma aglicona a um nível de oxidação superior (óxidos de linalol, polióis). Para os glucosídeos passa-se o inverso.

Na variedade *Muscat d’Alexandrie*, dois terços dos terpenóis glicosilados estão localizados no sumo e um terço na película, sendo mais abundantes os de linalol, nerol e geraniol. No entanto, para a casta *Muscat de Frontignan*, os terpenóis ligados distribuem-se quase equitativamente entre a película e o sumo (Günata *et al.*, 1985b; Wilson *et al.*, 1986).

O teor em terpenóis ligados aumenta durante o desenvolvimento do bago (Wilson *et al.*, 1984; Günata *et al.*, 1985b). Mas convém notar que quando o bago ainda está verde, todos os terpenóis ligados estão já presentes, contrariamente aos terpenóis livres. As fracções glicosiladas continuam superiores às livres ao longo da maturação, podendo mesmo continuar a aumentar nas uvas sobreamadurecidas. Uma maior exposição solar durante a fase de maturação favorece a síntese dos glicosídeos de terpenóis, de norisoprenóides em C₁₃ e de fenóis voláteis (Marais *et al.*, 1992a; Razungles *et al.*, 1998).

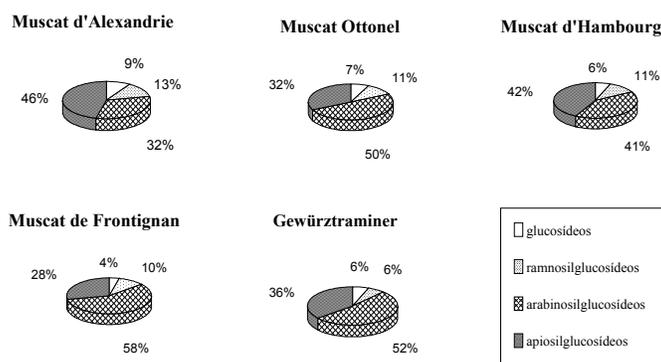


Figura 3.12 Percentagem relativa de diversos glicosídeos em algumas variedades de uva (adaptado de Bayonove, 1992).

3.2.5.6 Ácidos fenólicos

Alguns ácidos fenólicos como o cafeico, o *p*-cumárico e o ferúlico podem actuar como precursores de compostos aromáticos uma vez que por reacções de conversão, isomerização, oxidação, redução e hidrólise se podem transformar noutros compostos, nomeadamente em fenóis voláteis, odoríferos. Estes últimos possuem odor pouco agradável a “farmácia” mas têm associadas notas de fumado, de madeira, de couro, e apimentadas e que em baixos teores podem ser bastante agradáveis (Bayonove *et al.*, 1998).

Os ácidos cinâmicos encontram-se na polpa e película da uva, principalmente esterificados pelo ácido tartárico (ácido cafeoiltartárico, ácido *p*-cumaroiltartárico, ácido feruloiltartárico). Uma parte destes ésteres existe também esterificada com a glucose (Ough e Nagel, 1978; Somers *et al.*, 1987 referido por Bayonove *et al.*, 1998). Paralelamente existem vestígios dos ácidos siríngico e salicílico.

Os teores dos ácidos tartáricos e dos triésteres (ácido fenólico – ácido tartárico – glucose) variam bastante de uma casta para outra, sendo a película bastante mais rica que a polpa. Decrescem fortemente durante a maturação da uva. As proporções de cada éster também diferem muito com a variedade. No entanto, o éster mais abundante é o cafeoiltartárico, seguido do *p*-cumaroiltartárico e depois do feruloiltartárico. Os triésteres são tão abundantes como estes últimos (Ough e Nagel, 1978; Nagel *et al.*, 1979; Romeyer, 1984 referido por Bayonove *et al.*, 1998).

A via de formação dos derivados cinâmicos segue a da síntese do ácido shiquímico, o qual, nas plantas, conduz à formação dos ácidos aminados aromáticos –fenilalanina e tirosina. Depois a fenilalanina-amoníaco-liase transforma a fenilalanina em ácido *trans*-cinâmico o qual origina, por reacções de hidroxilação e metilação, diversos ácidos fenólicos C6-C3. A tirosina-amoníaco-liase pode, em certas plantas, transformar directamente a tirosina em ácido *p*-cumárico. Os ácidos cinâmicos C6-C3 conduzem à formação dos ácidos benzóicos C6-C1 (Bayonove *et al.*, 1998).

A levedura é capaz de descarboxilar os ácidos fenólicos formando fenóis voláteis. A utilização de preparações enzimáticas contendo actividades esterases também favorece o aumento destes compostos. Ao *pH* do vinho, os fenóis voláteis são ainda susceptíveis de sofrer transformações durante a conservação e o envelhecimento (Albagnac, 1975; Dugelay *et al.*, 1993b; Bayonove *et al.*, 1998).

Por esterificação, os ácidos fenólicos conduzem à formação de compostos odoríferos interessantes como o vanilato de etilo e de metilo e do cinamato de etilo. Estas substâncias existem em vários vinhos, apesar de serem características dos elaborados com maceração carbónica. Por exemplo, o cinamato de etilo possui odor a compota e limiar de percepção de 48 µg/L (Etiévant *et al.*, 1983; Ducruet *et al.*, 1983).

3.2.5.7 *S*-conjugados de cisteína

Os tióis voláteis mencionados no ponto 3.2.3 estão praticamente ausentes nos mostos, aparecendo apenas no decorrer da fermentação alcoólica provavelmente devido à acção de enzimas específicas sobre precursores *S*-conjugados de cisteína (Tominaga *et al.*, 1995). Assim, Tominaga *et al.* (1998b) identificaram em mostos *Sauvignon blanc* os seguintes conjugados: *S*-3-(1-hexanol)-*L*-cisteína, *S*-4-(4-metil-2-pentanona)-*L*-cisteína e *S*-4-(4-metil-2-pentanol)-*L*-cisteína.

O modo como a levedura actua sobre os precursores cisteinilados dos tióis voláteis não foi ainda determinada. Pensa-se que possa ser semelhante ao mecanismo proposto para a acção de uma β -liase de *Eubacterium limosum* (Figura 3.13).

Devem estar envolvidos mecanismos químicos e enzimáticos. Darriet (1993) mostrou que um extracto não aromático de *Sauvignon blanc* é capaz de libertar moléculas odoríferas na presença de ácido ascórbico. Além disso, parece que as enzimas presentes na cavidade bucal libertam os tióis aromáticos a partir das suas formas ligadas (Peynaud, 1980).

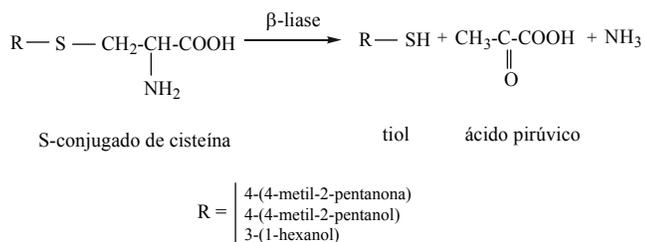


Figura 3.13 Libertação dos tióis aromáticos a partir dos S-conjugados de cisteína por acção de uma β -liase (adaptado de Darriet *et al.*, 1999).

Tendo a descoberta destes compostos sido feita recentemente, ainda não existem dados consistentes sobre a sua evolução durante a maturação. No entanto, parece que o solo exerce influência importante sobre essa evolução (Tominaga e Dubourdieu, 2000). Estes autores referem que o precursor do 4-mercapto-4-metil-2-pentanol está praticamente ausente no pintor, aumentando depois durante a maturação até atingir um máximo. O precursor da 4-mercapto-4-metil-2-pentanona decresce sempre durante a maturação, dependendo do terreno. O precursor do 3-mercapto-1-hexanol parece ser o mais afectado pelo tipo de solo, tendo comportamento oposto para duas situações diferentes.

Não existe qualquer referência bibliográfica sobre a sua localização e distribuição no bago ou sobre os mecanismos envolvidos na sua biossíntese.

3.2.6 Discriminação de variedades

Com base no teor em alguns compostos varietais é possível distinguir as variedades de uva. Já foi referido no ponto 3.2.1.3 que com base no teor em monoterpenos livres e glicosilados as castas são classificadas em moscatel, em aromáticas não moscatel ou em neutras. No entanto os aromas varietais permitem também distinguir variedades muito parecidas e inclusivamente identificar a mesma variedade proveniente de diferentes regiões.

Neste contexto, Marais *et al.* (1992c) conseguiram distinguir estatisticamente, com base no teor em alguns terpenos e norisoprenóides em C_{13} , vinhos *Riesling* elaborados em diferentes regiões. Marais e Rapp (1991) foram capazes de seleccionar clones de *Riesling* e de *Gewürztraminer* com base

na composição monoterpénica das uvas. Rapp (1995) classificou os vinhos brancos das variedades alemãs em três grupos, tipo *Riesling*, tipo *Muscat* e tipo *Sylvaner*, apenas pela quantificação de 12 compostos terpénicos.

3.3 Aromas de Origem Pré-fermentativa

Os aromas pré-fermentativos desenvolvem-se no decurso dos tratamentos submetidos à uva nomeadamente durante a vindima, o transporte, o esmagamento e a prensagem, bem como num eventual aquecimento ou maceração pelicular e/ou carbónica. Os efeitos mecânicos destes tratamentos vão permitir que os sistemas enzimáticos presentes no bago entrem em contacto com os substratos, os ácidos gordos polinsaturados. Por outro lado, a maioria destes tratamentos provoca a incorporação de oxigénio no meio, fornecendo o segundo substrato implicado nas reacções de oxidação enzimática.

Como foi já referido, os compostos implicados no aroma pré-fermentativo são álcoois e aldeídos com 6 átomos de carbono, formados a partir de dois precursores, os ácidos linoleico e linolénico (ver ponto 3.2.5.3). As enzimas envolvidas no processo são: acil-hidrolase, lipoxigenase, enzima de clivagem dos peróxidos e álcool-desidrogenase (Figura 3.14). Trata-se do hexanal, do (*Z*)-3-hexenal, do (*E*)-2-hexenal e dos álcoois correspondentes. Os aldeídos possuem aromas herbáceos, por vezes amargos, e têm limiar de percepção relativamente baixo (Crouzet *et al.*, 1998).

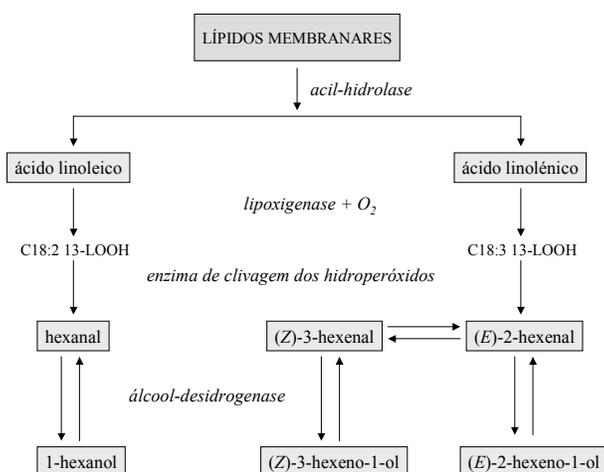


Figura 3.14 Formação por via enzimática dos aldeídos e dos álcoois em C₆ a partir dos precursores da uva (adaptado de Crouzet *et al.*, 1998).

A formação dos compostos em C_6 varia em função do estado de maturação do bago. A maioria dos autores está de acordo que o maior potencial herbáceo se atinge antes da maturação comercial mas, depende da casta (Cordonnier e Bayonove, 1981; Bayonove *et al.*, 1998).

Durante a fermentação alcoólica, as leveduras são capazes de converter os aldeídos em C_6 em álcoois (Cordonnier, 1989).

3.4 Aromas de Origem Fermentativa

A etapa fermentativa é o processo essencial da conversão do mosto de uva em vinho, englobando duas importantes transformações biológicas, a fermentação alcoólica e a fermentação maloláctica. Na primeira, comum a todos os vinhos, há produção, pelas leveduras, de etanol e de numerosos produtos secundários a partir dos açúcares do mosto. Na fermentação maloláctica, da responsabilidade das bactérias lácticas, procura-se desacidificar biologicamente o vinho por conversão do ácido málico em ácido láctico. Esta última é normalmente adoptada no caso dos vinhos tintos, já que nos brancos se procura manter a frescura e o frutado.

A fermentação alcoólica fornece o carácter vinoso que constitui a base aromática de todos os vinhos. Além disso, os compostos voláteis originados nesta etapa representam quantitativamente a maior parte do aroma. Ao contrário, a fermentação maloláctica apenas modifica o aroma do vinho de forma subtil.

Os principais compostos formados durante a fermentação alcoólica são o etanol e o glicerol, havendo outros que aparecem em quantidades mais modestas mas que podem contribuir de forma significativa para o aroma global do vinho; são eles os álcoois superiores, os ácidos orgânicos e seus ésteres e, em menor extensão, os aldeídos. Também são produzidos compostos indesejáveis como ácido sulfídrico, sulfuretos orgânicos e tióis, conforme indicado na Figura 3.15.

O etanol intervém no aroma do vinho visto que está presente em teores superiores ao seu limiar de percepção e também por via indirecta diminuindo a polaridade do meio. Deste modo aumenta os coeficientes de partição dos compostos voláteis no sistema ar/vinho para a maioria dos constituintes do aroma (Bayonove *et al.*, 1998).

Apresentam-se de seguida os principais constituintes do aroma secundário produzido pelas leveduras, tentando-se agrupar em famílias tendo em comum o mesmo mecanismo biossintético. Não serão abordados os compostos aromáticos formados pelas bactérias lácticas durante a

fermentação maloláctica uma vez que os Vinhos Verdes brancos não costumam sofrer este tipo de fermentação para preservar a sua frescura, conforme foi referido.

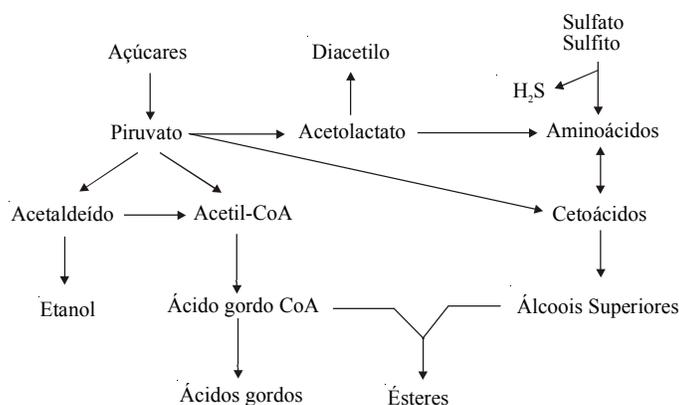


Figura 3.15 Derivação dos compostos aromáticos pelas leveduras a partir dos açúcares, aminoácidos e enxofre (adaptado de Henschke e Jiranek, 1993).

3.4.1 Álcoois superiores

No caso dos vinhos é habitual designar-se por álcoois superiores os compostos hidrocarbonados com apenas uma única função álcool e com mais de dois átomos de carbono. Encontram-se praticamente ausentes nos mostos (com exceção de alguns com seis átomos de carbono), mas podem-se encontrar nos vinhos em concentrações relativamente elevadas; no seu conjunto, os compostos deste grupo podem apresentar teores superiores a 100 mg/L, atingindo por vezes algumas centenas de mg/L (Curvelo-Garcia, 1988).

Os principais álcoois superiores dos vinhos, com teores frequentemente superiores a 50 mg/L são o 2-metil-1-propanol, o 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico), o 2-metil-1-butanol e o 2-feniletanol. Presentes ainda em quantidades apreciáveis (normalmente entre 1 mg/L e 50 mg/L) podem-se citar o 1-propanol, o 1-butanol, o 1-hexanol, o 3-metil-2-butanol, o 1-decanol, o 2-butanol e o tirosol. São referidos ainda o 3-metil-1-propanol e o triptofol (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982; Castino, 1988; Curvelo-Garcia, 1988; Bayonove *et al.*, 1998).

A formação dos álcoois superiores está ligada ao metabolismo dos ácidos aminados, sendo por isso fortemente influenciado pela fonte de azoto do mosto. São apontadas duas grandes vias referentes à sua origem (Moutounet, 1969; Bidan, 1975; Chen, 1978; Lepe, 1995):

- a partir de determinados aminoácidos por intermédio do mecanismo de Ehrlich (via catabólica). Por este processo, os álcoois são formados por degradação dos aminoácidos

mediante um mecanismo que engloba desaminação, descarboxilação e redução, sucessivamente (Figura 3.16). Alguns dos pares aminoácido-álcool formados por este processo encontram-se na Tabela 3.7;

- a partir do metabolismo dos açúcares via piruvato, tendo como intermediários os ácidos cetônicos (via anabólica).

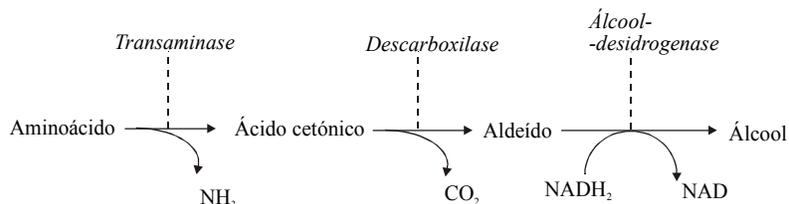


Figura 3.16 Via de Erlich para a formação de álcoois superiores a partir dos aminoácidos (adaptado de Lepe e Leal, 1990).

As proporções relativas atribuídas a estas duas vias são cerca de 25 % e 75 % respectivamente (Bayonove *et al.*, 1998). Mas, parece que à medida que aumenta o número de carbonos do álcool, maior a contribuição da via de Erlich (Chen, 1978). Além disso, deve-se ter em atenção que estes valores são bastante flexíveis já que os teores de azoto assimilável e de açúcares fermentescíveis podem variar enormemente de um mosto para outro.

As vias de regulação deste metabolismo são bastante complexas. Uma carência de azoto assimilável provoca uma acumulação de α -cetoácidos conduzindo à formação de grandes quantidades de álcoois correspondentes; inversamente, a presença de quantidades elevadas de ácidos aminados provoca uma retroinibição da via anabólica e assim a diminuição da produção dos álcoois correspondentes por esta via, aumentando a formação pela via catabólica (Schulthess e Ettlínger, 1978).

Tabela 3.7 Aminoácidos precursores de alguns álcoois superiores do vinho pelo mecanismo de Erlich e metabolitos intermediários (adaptado de Nykänen, 1986)

aminoácido	cetoácido	aldeído	álcool
serina	3-hidroxi-2-cetopropiónico	glioxal	glicol
ácido-2-aminobutírico	2-cetobutírico	propionaldeído	1-propanol
valina	2-cetoisovalérico	isobutiraldeído	2-metil-1-propanol
isoleucina	2-ceto-3-metilvalérico	2-metil-1-butiraldeído	2-metil-1-butanol
leucina	2-cetoisocapróico	isovaleraldeído	3-metil-1-butanol
fenilalanina	3-fenil-2-cetopropiónico	-----	feniletanol
tirosina	3-(4-hidroxifenil)-2-cetopropiónico	-----	tirosol
triptofano	-----	-----	triptofol

Note-se que existem no vinho álcoois superiores que não têm precursores possíveis entre os aminoácidos naturais do mosto.

Estes compostos quando presentes em baixas concentrações (menos de 300 mg/L) podem contribuir de forma positiva para o aroma de alguns vinhos (Rapp e Mandery, 1986; Rapp e Versini, 1995). No entanto, é usual atribuir-lhes cheiro e sabor forte e pungente, com excepção do 2-feniletanol que tem odor a rosas (Simpson, 1979b; Nykänen, 1986). Alguns limiares de diferença e descritores associados aos álcoois superiores estão indicados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 Limiares de diferença e descritores aromáticos de alguns álcoois superiores do vinho

álcool	limiar de diferença/(mg/L)		descritores aromáticos ^b
	vinho ^a	cerveja ^b	
1-propanol	750	800	álcool
1-butanol	—	450	álcool
2-butanol	—	16	álcool
2-metil-1-propanol	200	200	álcool
2-metil-1-butanol	—	65	álcool, banana, medicinal, solvente
3-metil-1-butanol	60	70	álcool, banana, adocicado, aromático
1-hexanol	4	4	coco, folhas verdes, desagradável
2-feniletanol	100	125	rosas, adocicado, perfumado
decanol	—	0,18	coco, noz, untuoso, rançoso
tirosol	—	200	amargo, químico

a- Simpson, 1979b; b- Meilgaard, 1975

3.4.2 Ácidos gordos voláteis e seus ésteres

Os ácidos gordos voláteis e os seus ésteres são, juntamente com os álcoois superiores, os principais responsáveis pelo aroma fermentativo dos vinhos. Classicamente esta família é composta por ácidos gordos de cadeia curta (C₂ a C₁₀), pelos seus ésteres etílicos e pelos acetatos de álcoois superiores.

Os acil-CoA, presentes no mosto em fermentação, originam os ácidos gordos por hidrólise e os ésteres etílicos de ácidos gordos e acetatos de álcoois superiores por alcoólise. A preponderância quantitativa da acetyl-CoA, do etanol e da água no mosto, conduz à presença das três classes descritas acima e, em particular, ao ácido acético e ao acetato de etilo (Bayonove *et al.*, 1998).

A biogénese dos acil-CoA está sob a dependência directa do metabolismo dos lípidos, regulador da biossíntese da membrana plasmática da levedura, mas também do seu metabolismo azotado. É

efectuada por três vias possíveis (Nykänen, 1986): por activação (ATP-dependente) dos ácidos carboxílicos produzidos por oxidação dos aldeídos correspondentes por parte da levedura; por descarboxilação oxidativa dos α -cetoácidos; e pelo anabolismo dos ácidos gordos com número par de átomos de carbono. Além disso, o catabolismo por β -oxidação intracelular dos ácidos gordos de cadeia longa fornece outra via de acesso aos acil-CoA, sobretudo no início da fermentação, enquanto o oxigénio está ainda presente no meio. Assim são eliminados a maior parte dos ácidos gordos de cadeia longa da uva (C_{14} a C_{22} saturados ou insaturados), sendo excretados para o meio fermentativo ácidos gordos com número de átomos de carbono até 10 (Bayonove *et al.*, 1998).

O ácido acético representa mais de 95 % da acidez volátil produzida pela levedura, com teores no vinho (antes da fermentação maloláctica) da ordem dos 250 mg/L, superiores ao seu limiar olfactivo de diferença (Etiévant, 1991). Apesar da sua reputação negativa, é um composto necessário ao aroma do vinho, com teores óptimos compreendidos entre 200 mg/L e 700 mg/L (Dubois, 1994a).

Os ácidos gordos formados a partir dos α -cetoácidos são principalmente o propanóico, 2-metil-1-propanóico (isobutírico), o 2-metil-1-butanóico, o 3-metil-1-butanóico (isovalérico) e o 2-fenilacético. Os provenientes do metabolismo dos lípidos são ácidos gordos com número par de átomos de carbono como o ácido butanóico (butírico), o ácido hexanóico (capróico), o ácido octanóico (caprílico) e o ácido decanóico (cáprico) (Dubois, 1994a).

Os ácidos gordos possuem odores considerados negativos, mas a sua concentração raramente atinge o limiar de percepção. São mesmo necessários para um bom equilíbrio do aroma fermentativo (Etiévant, 1991). A Tabela 3.9 apresenta a título indicativo teores encontrados nos vinhos brancos, limiares olfactivos e alguns descritores aromáticos.

Os ésteres apresentam individualmente odores agradáveis, principalmente frutados, com excepção do acetato de etilo cujo odor, se bem que não desagradável, é mal aceite para valores superiores a um certo limite, próximo de 100 mg/L (Bayonove *et al.*, 1998). A sua formação está dependente das necessidades da levedura em formar ácidos gordos (Nykänen, 1986) que por sua vez parece estar directamente correlacionada com o teor em azoto total do mosto (Bell *et al.*, 1979).

Os ésteres etílicos mais importantes para a qualidade do aroma são os de cadeia curta –“ésteres frutados”. Apresentam aroma a maçã, a papaia, a morango, a banana, a ananás, etc.. Com o aumento do peso molecular estes compostos perdem as características frutadas e passam a ter aroma a sabão e a ranço (Simpson, 1979b; Meilgaard, 1975). Na Tabela 3.10, apresentam-se os limiares olfactivos e os descritores aromáticos de alguns dos ésteres do vinho.

Tabela 3.9 Limiares olfativos, descritores aromáticos e teores de alguns ácidos gordos voláteis presentes nos vinhos

ácido	teores vinho branco ^a / (mg/L)	limiar olfativo/(mg/L)			descritores aromáticos ^c
		percepção		diferença	
		solução hidroalcoólica 9,5 % (v/v) ^b	cerveja ^c	vinho ^a	
acético	4,7 a 400	--	175	--	ácido acético, vinagre
propanóico	0,1 a 1,7	8,1	150	--	ácido acético, vinagre, lácteo
2-metil-1-propanóico	0,01 a 2,1	20	30	--	suor, amargo, avinagrado
butanóico	0,04 a 1,1	4,0	2,2	--	amanteigado, a queijo, suor
3-metil-1-butanóico	0,1 a 1,6	0,7	1,5	--	queijo, lúpulo velho, suor
hexanóico	0,02 a 5,7	8,2	8	8	ácido gordo, óleo vegetal, suor
octanóico	0,07 a 20,9	8,8	13	10	ácido gordo, óleo vegetal
decanóico	0 a 4,5	15,0	--	6	cera, sebo, ranço, sabão

a- Etiévant, 1991; b- Salo, 1970; c- Meilgaard, 1975

O butanoato de etilo, o hexanoato de etilo, o octanoato de etilo e o decanoato de etilo desempenham muitas vezes um papel importante no aroma dos vinhos jovens, sobretudo o hexanoato de etilo cujo limiar de diferença é nitidamente inferior à média dos teores encontrados. O seu teor pode mesmo ultrapassar o limiar de reconhecimento. Por outro lado, devido à parecença dos seus odores, pode ocorrer sinergismo (Dubois, 1994a).

Tabela 3.10 Limiares olfativos, descritores aromáticos e teores de alguns ésteres presentes no vinho

éster	teores em vinhos brancos ^a (mg/L)	limiar de diferença/(mg/L)		descritores aromáticos ^b
		vinho ^a	cerveja ^b	
<i>ésteres etílicos de ácidos gordos</i>				
lactato de etilo	0,17 a 378	150	250	morango, framboesa, perfumado
butanoato de etilo	0,01 a 1,2	—	0,4	papaia, manteiga, adocicado, maçã
hexanoato de etilo	0,03 a 1,3	0,08	0,23	maçã, frutado, adocicado, anis
octanoato de etilo	0,05 a 2,3	0,58	0,9	maçã, adocicado, frutado
decanoato de etilo	0 a 2,1	0,51	1,5	ácidos gordos, frutado, maçã, solvente
<i>acetatos de álcoois superiores</i>				
acetato de etilo	0,15 a 150	12,23	33	solvente, frutado, adocicado
acetato de isoamilo	0,03 a 0,5	0,16; 1,0	1,6	banana, maçã, solvente
acetato de isobutilo	0,03 a 0,16	—	1,6	banana, doce, frutado
acetato de hexilo	0 a 3,6	0,67; 2,4	3,5	adocicado, aromático, perfumado
acetato de 2-feniletilo	0 a 18,5	1,8	3,8	rosas, mel, maçã, adocicado

a- Etiévant, 1991; b- Meilgaard, 1975

A formação do hexanoato de etilo, octanoato de etilo e decanoato de etilo parece estar correlacionada positivamente com o teor em azoto do mosto (Ough e Lee, 1981). O mesmo se passa em relação aos acetatos de hexilo e de isoamilo; para o acetato de 2-feniletilo ocorre o inverso.

Os acetatos mais importantes são o de 3-metil-1-butilo (acetato de isoamilo), o de hexilo e o de 2-feniletilo. São de ter em conta ainda os acetatos de 2-metil-1-butilo e de 2-metil-1-propilo (isobutilo) que têm o mesmo odor a banana do acetato de isoamilo. Pelo facto de possuírem aroma semelhante e apresentarem limiares de diferença olfactivos próximos, o conjunto pode ultrapassar mesmo o limiar de reconhecimento (Dubois, 1994a).

Muitos outros ésteres estão presentes no vinho já que teoricamente há possibilidade de formação destes compostos entre os álcoois e os ácidos gordos voláteis.

Existem ainda no vinho outros ácidos e seus ésteres etílicos que não pertencem à família descrita acima. Trata-se essencialmente dos ácidos α -ceto, α -hidroximono e dicarboxílicos e os seus ésteres (Schreier, 1979). A maioria são produtos secundários do metabolismo azotado das leveduras excepto os ácidos pirúvico, succínico, citramálico e láctico que provêm dos açúcares fermentiscíveis. Mas somente o lactato de etilo é capaz de desempenhar papel activo no aroma (Shinohara, 1984; Dubois, 1994a).

3.4.3 Compostos sulfurados

Os compostos sulfurados formados pelas leveduras são essencialmente tióis, mono e polissulfuretos, e tioésteres. Comunicam geralmente aos vinhos odores intensos e negativos. No entanto, com o aumento do peso molecular, o efeito do grupo funcional sobre a percepção da qualidade e da intensidade do odor diminui. Assim, estes compostos são classificados em dois grupos: compostos sulfurados de peso molecular ligeiro (ponto de ebulição inferior a 90 °C) e compostos sulfurados de peso molecular superior (ponto de ebulição superior a 90 °C). Os primeiros são sobretudo citados pelas suas implicações nos defeitos aromáticos dos vinhos, apresentando odores de “reduzido” e a “ovos podres”. Os segundos, também chamados compostos sulfurados superiores por analogia com os álcoois superiores, participam no aroma de forma mais complexa (Etiévant, 1991; Dubois, 1994b; Park *et al.*, 1994; Bayonove *et al.*, 1998; Darriet *et al.*, 1999).

Os compostos sulfurados ligeiros identificados no final da fermentação alcoólica são o sulfureto de hidrogénio, o dióxido de enxofre, o sulfureto de carbonilo e o dissulfureto de carbono, por um lado, e os metil e etilmercaptanos bem como os seus tioacetatos, sulfuretos e dissulfuretos, por

outro. A maior parte destes compostos está normalmente presente em teores inferiores a 1 µg/L, atingindo, os mais abundantes, algumas dezenas de µg/L (Etiévant, 1991; Darriet *et al.*, 1999). Estes compostos quando presentes em concentrações próximas do limiar de percepção podem participar no aroma dos vinhos sem os marcar negativamente (Bayonove *et al.*, 1998).

Os compostos sulfurados superiores (também chamados pesados) mais abundantes são produtos secundários do metabolismo da cisteína, por um lado, e da metionina e da homometionina por outro (Schreier, 1979; Rapp *et al.*, 1985; Rapp e Mandery, 1986; Belouqui *et al.*, 1995). São principalmente o 2-mercaptoetanol e o seu dissulfureto, o 2-metiltioetanol, o 3-metiltiopropanol (metionol) e o seu acetato, o 3-metiltiopropional (metional), o ácido 3-metiltiopropiónico e os seus ésteres, a N-(3-metiltiopropil)-acetamida e o 4-metiltiobutanol.

Na Tabela 3.11 estão indicados os limiares olfactivos e os descritores aromáticos de alguns dos compostos sulfurados encontrados nos vinhos.

Tabela 3.11 Limiares olfactivos e descritores aromáticos de alguns compostos sulfurados dos vinhos

Compostos sulfurados	Limiares olfactivos/(µg/L)		Descritores aromáticos ^a
	percepção ^a	diferença ^b	
<i>ligeiros</i>			
sulfureto de hidrogénio	0,8	--	ovos podres
sulfureto de carbonilo	--	--	etéreo
dissulfureto de carbono	--	30	borracha
metanotiol	0,3	--	água estagnada
etanotiol	0,1	1,1	cebola
sulfureto de dimetilo	5	22	marmelo, trufa
<i>superiores</i>			
dissulfureto de dimetilo	2,5	29	marmelo, espargo
2-mercaptoetanol	130	--	borracha queimada
2-metiltioetanol	250	--	couve-flor
metionol	1200	1500*	couve cozida
acetato de metionilo	50	--	cogumelos
4-metiltiobutanol	80	--	terroso
metionato de etilo	300	--	“metálico”

a- Darriet *et al.*, 1999; b- Etiévant, 1991; *- em cerveja

Se bem que as vias de formação destes compostos não tenham sido estudadas em detalhe, parecem ser semelhantes às apresentadas para a formação dos álcoois superiores, dos aldeídos, dos ácidos e seus ésteres e dos compostos azotados. Estão pois estreitamente ligados ao metabolismo dos compostos sulfurados e azotados por parte da levedura (Bayonove *et al.*, 1998).

São ainda encontrados nos vinhos a 2-metil-3-tiofenona, os 2-metil-3-tiofenóis (*cis* e *trans*) associados ao metabolismo da metionina, o 4-metil-5-(2'-hidroxietil)-tiazol sintetizado pela levedura a partir da tiamina, e o 2-metiltiofeno e o 4-metiltio-2-butanol (Schreier, 1979; Rapp *et al.*, 1985; Bayonove *et al.*, 1998).

Com excepção do 3-metiltiopropanol e da N-(3-metiltiopropil)-acetamida cujos teores no vinho podem ultrapassar 1 mg/L, os teores dos compostos sulfurados superiores não ultrapassam geralmente 0,1 mg/L e assim não atingem os seus limiares de percepção.

3.4.4 Outros compostos

3.4.4.1 Polióis

Os polióis mais abundantes no vinho são o 1,2-propanediol, os 2,3-butanedióis e os 2,3-pentanedióis, formados pela levedura por redução dos compostos carbonilados correspondentes, e o glicerol; não têm impacto directo sobre o aroma (Bayonove *et al.*, 1998).

3.4.4.2 Compostos carbonilados

Um grande número de compostos carbonilados pode ser formado pela levedura por descarboxilação dos ácidos α -cetónicos. No entanto, estão presentes no vinho em teores dificilmente detectáveis. Isto deve-se à forte actividade redutora por parte da levedura durante a fermentação alcoólica, por um lado, e à presença de SO₂ e álcoois (principalmente o etanol) por outro, que reagem com os compostos carbonilados para formar combinações sulfíticas (ácidos 2-hidroxisulfónicos) e acetais. Assim, os compostos carbonilados produzidos pelas leveduras, susceptíveis de influenciar o aroma dos vinhos, são o acetaldeído, a acetoína (3-hidroxi-2-butanona), o diacetilo (2,3-butanodiona), a 3-hidroxi-2-pentanona, a 2,3-pentanodiona, o piruvaldeído, o acetol e o feniletanal (Bayonove *et al.*, 1998).

O acetaldeído está presente no final da fermentação alcoólica em concentrações inferiores a 200 mg/L. A acetoína e o acetol apresentam teores inferiores a 30 mg/L e o feniletanal é sempre inferior a 1 mg/L (Etiévant *et al.*, 1983; Bayonove *et al.*, 1998).

3.4.4.3 Compostos azotados

Os compostos azotados voláteis mais abundantes no vinho são as acetamidas, de aminas primárias principalmente. As aminas não têm qualquer influência sobre o aroma já que ao *pH* do vinho estão protonadas e por isso são não voláteis. Ao contrário, as aminas primárias presentes no meio fermentativo são acetiladas pela levedura em acetamidas. As mais abundantes são a N-(2-metilbutil)-acetamida, a N-(3-metilbutil)-acetamida, a N-(2-feniletil)-acetamida, a N-(3-metilpropil)-acetamida, a N-pentilacetamida e a N-etilacetamida (Dubois, 1994a; Bayonove *et al.*, 1998). As primeiras podem ultrapassar 1 mg/L, mas são sempre descritas como não tendo influência sobre o aroma, se bem que os seus limiares de percepção não tenham sido ainda determinados com precisão (Etiévant, 1991).

3.4.4.4 Lactonas

As lactonas são compostos aparentados aos hidroxiácidos já que resultam da sua esterificação intramolecular. Os 4-hidroxiácidos conduzem às γ -lactonas (ciclo com 5 átomos) e os 5-hidroxiácidos às δ -lactonas (ciclo com 6 átomos) (Bayonove *et al.*, 1998).

No vinho foram detectadas algumas 5-alkil- δ -lactonas (δ -C₅, C₈ a C₁₀, C₁₂) em teores da ordem de alguns $\mu\text{g/L}$, muito inferiores ao seu limiar de percepção (Etiévant *et al.*, 1983; Baumes *et al.*, 1986; Etiévant, 1991). No entanto, as lactonas mais abundantes no vinho são as γ -lactonas, que podem ser agrupadas em duas classes de acordo com a sua origem (Müller *et al.*, 1973; Etiévant, 1991). A primeira agrupa as γ -butirolactonas substituídas ou não na posição 4 por grupos alcoxi (etoxi e isopentiloxi), grupos acetilo e 1-hidroxietilo, e pelo grupo carbetoxi. A segunda classe agrupa as 4-alkil- γ -lactonas (γ -C₅ a C₁₀ e C₁₂), a 2-hidroxi-3,3-dimetil- γ -butirolactona (pantolactona) e a 2-hidroxi-3-metil-2-penteno- γ -lactona (“sotolon”). Esta última, não é considerada um composto de origem fermentativa.

Quantitativamente, as lactonas mais abundantes são a γ -butirolactona, a 4-carbetoxi- γ -butirolactona e a 4-etoxi- γ -butirolactona, cujos teores sobretudo nos vinhos elaborados com leveduras de véu, podem aproximar-se de 1 mg/L ou mesmo de alguns mg/L para a primeira. Todas as outras estão presentes em concentrações que variam desde alguns $\mu\text{g/L}$ até algumas dezenas de $\mu\text{g/L}$ (Bayonove *et al.*, 1998).

A influência das lactonas sobre o aroma dos vinhos parece ser pequena, com exceção da γ -nonalactona, para os vinhos de algumas castas, e da “sotolon”, para os vinhos do Jerez ou para

os *vin jaune du Jura* (Etiévant, 1991). No entanto, a escassez de dados sensoriais não permite precisar este julgamento.

3.4.4.5 Fenóis voláteis

Os principais fenóis voláteis formados durante a fermentação alcoólica são o 4-vinilfenol e o 4-vinilguaicol. O primeiro tem odor a guache, a cravo e o segundo a cravo-da-índia. Podem contribuir favoravelmente para o aroma global do vinho desde que não atinjam os limiares de reconhecimento que são de 770 µg/L e 440 µg/L, respectivamente (Boidron *et al.*, 1988; Chatonnet *et al.*, 1993). Acima de determinado limiar (cerca de 725 µg/L para a mistura equivalente dos dois) podem depreciar os vinhos, conferindo-lhes odor “fenólico” e a “farmácia”.

São produzidos pelas leveduras *Saccharomyces cerevisiae* por descarboxilação enzimática dos ácidos *p*-cumárico (4-hidroxicinâmico) e ferúlico (3-metoxi-4-hidroxicinâmico), provenientes das uvas (ver ponto 3.2.5.6), devido à sua actividade cinamato-descarboxilase endocelular (Albagnac, 1975; Chatonnet *et al.*, 1993).

As quantidades produzidas são mais importantes nos vinhos brancos do que nos tintos uma vez que a enzima é inibida por alguns compostos polifenólicos. Por outro lado, o 4-vinilfenol é mais abundante que o 4-vinilguaicol, já que o ácido *p*-cumárico está presente na uva em maiores teores que o ferúlico (Chatonnet *et al.*, 1993; Dubois, 1994a).

3.5 Evolução dos compostos aromáticos durante a conservação e armazenamento dos vinhos

Os Vinhos Verdes brancos são, pelas suas características organolépticas, consumidos jovens até cerca de dois anos de idade, com excepção dos provenientes da casta *Alvarinho* que podem ser armazenados durante alguns anos. O método tradicionalmente usado na fermentação alcoólica envolve o uso de cubas de cimento ou, mais recentemente, de aço inoxidável. Os cascos de madeira também têm vindo a ser utilizados, mas mais episodicamente. Não é obrigatório o estágio em madeira, pelo que os vinhos são normalmente engarrafados por volta dos três meses de idade e consumidos preferencialmente a partir dos 5 meses.

Assim, neste capítulo apenas se dará ênfase aos compostos aromáticos susceptíveis de sofrerem alterações durante os processos de conservação e armazenamento usados na Região. São processos onde é insignificante a penetração do oxigénio através da rolha, pelo que a conservação e o armazenamento são efectuados praticamente na total ausência de ar.

Nestas condições, o potencial de oxidação-redução é baixo e as substâncias voláteis que sofrem modificações são os ésteres, os compostos monoterpénicos, os norisoprenóides em C₁₃, os fenóis voláteis, os compostos sulfurados e os derivados furfurais.

3.5.1 Ésteres e álcoois superiores

Durante a conservação do vinho, a composição em ésteres sofre uma modificação (hidrólise/esterificação) bastante lenta já que as reacções entre os intervenientes (éster, água, etanol, ácido) são puramente químicas e ocorrem até que se atinja um estado de equilíbrio (Bayonove *et al.*, 1998).

A velocidade das reacções depende do meio, nomeadamente do teor em reagentes, do *pH* e da temperatura. Os acetatos de álcoois superiores são mais sensíveis ao *pH* do que os ésteres etílicos de ácidos gordos (Marais, 1978; Ramey e Ough, 1980; Garofolo e Piracci, 1994). Ramey e Ough (1980) verificaram, em soluções modelo, um aumento significativo (2 a 3 vezes para os acetatos e 5 vezes para os ésteres etílicos) da velocidade de hidrólise ao passar de *pH* 3,58 para *pH* 2,95. Por outro lado, Marais (1978) verificou que o decréscimo é mais acentuado para temperaturas mais elevadas. Para vinhos da variedade *Colombard*, os acetatos praticamente desaparecem após 16 semanas de conservação a 30 °C e *pH* 3,02, enquanto que a *pH* 3,72 ainda conservavam cerca de um terço do teor inicial. A velocidade de hidrólise dos ésteres etílicos de ácidos gordos varia proporcionalmente com o peso molecular (Ramey e Ough, 1980).

Durante a conservação são formados quimicamente ésteres de ácidos orgânicos. Para os ácidos monocarboxílicos como o acético e o láctico, o equilíbrio é atingido praticamente num ano, enquanto que para os ácidos dicarboxílicos (succínico, málico e tartárico) são necessários dois anos ou mais. A esterificação destes últimos origina preferencialmente ésteres ácidos em vez de ésteres neutros (Edwards *et al.*, 1985; Bayonove *et al.*, 1998). Os ésteres dos ácidos dicarboxílicos não parecem contribuir para o aroma dos vinhos, já que se encontram em teores inferiores aos limiares de percepção (Edwards *et al.*, 1985; Etiévant, 1991).

Os álcoois superiores evoluem pouco durante a conservação do vinho (Marais e Pool, 1980; Bertrand, 1989; Marais *et al.*, 1992b).

3.5.2 Compostos monoterpénicos

A composição do vinho em monoterpénicos é profundamente modificada durante a conservação e armazenamento devido às reacções em meio ácido. Uns surgem devido à hidrólise

dos glicosídeos e outros, já na forma livre, podem sofrer modificações moleculares (Bayonove *et al.*, 1998).

Voirin (1990, referido por Bayonove *et al.*, 1998) verificou que a cinética de hidrólise dos glicosídeos terpénicos de álcoois primários como o geraniol e o nerol é mais lenta do que a do linalol, um álcool terciário. A hidrólise dos glicosídeos de α -terpineol, se bem que a aglicona seja um álcool terciário, mostrou-se análoga à dos glicosídeos de álcoois primários. O mesmo autor refere ainda que a parte osídica não determina a cinética da hidrólise.

Dugelay (1993) estudou a evolução dos glicosídeos terpénicos de várias castas (*Muscat Ottonel*, *Muscat de Frontignan*, *Gewürztraminer*, *Riesling*, *Sauvignon*, *Syrah*) durante um ano de conservação entre 16 °C e 18 °C. Verificou uma diminuição do seu teor, principalmente dos ligados a álcoois terciários. No entanto, para os vinhos mais ricos em glicosídeos (moscatéis, *Gewürztraminer* e *Riesling*), verificou que a hidrólise não foi completa, tendo permanecido intactos mais de metade dos glicosídeos, sendo maioritários os de álcoois primários. Estes últimos estão ainda presentes em concentrações elevadas num *vin doux naturel* de *Muscat de Frontignan* ao fim de 5 anos (Günata *et al.* 1986).

As modificações moleculares dos compostos terpénicos da fracção livre são produzidas no meio ácido do vinho por reacções de isomerização, ciclização, hidratação, desidratação e oxigenação (Figura 3.17).

Em soluções modelo a *pH* entre 3,0 e 3,2, o linalol, o nerol e o geraniol interconvertem-se e formam, entre outros, terpenóis como o α -terpineol, o 2,6,6-trimetil-2-viniltetrahidropirano, o 3,7-dimetilocta-1-eno-3,7-diol (hidrato de linalol) e o limoneno (Usseglio-Tomasset e Di Stefano, 1980; Williams *et al.*, 1982b; Bayonove *et al.*, 1998). Estes mesmos terpenóis, em condições que simulam o envelhecimento acelerado (*pH* 1,0; 100 °C; 15 min) originam principalmente compostos terpénicos cíclicos, termodinamicamente mais estáveis, como o 1,4-cineol, o 1,8-cineol, as *cis* e *trans*-terpina, o *p*-cimeno, o α -terpineol e os isómeros do 2,2-dimetil-5-(1-metil-1-propenil)-tetrahydrofurano (Williams *et al.*, 1982b).

Os quatro derivados hidroxilados do linalol (ver Figura 3.8, ponto 3.2.5.2) podem originar, durante a conservação do vinho, alguns terpenos mais odoríferos como os óxidos furânicos de linalol, o Ho-trienol, o óxido de nerol, o α -terpineol, o mircenol, os *cis* e *trans*-ocimeno e o 2,2-dimetil-5-(1-metil-1-propenil)-tetrahydrofurano (Williams *et al.*, 1980a).

No vinho, tal como descrito acima para soluções modelo, observa-se uma evolução análoga. Há enriquecimento em compostos terpénicos cíclicos às custas dos monoterpénicos abundantes nos

vinhos jovens como o nerol, o geraniol e o linalol (Di Stefano e Castino, 1983; Simpson e Miller, 1983; Günata *et al.*, 1986; Marais *et al.*, 1992b; Dugelay, 1993). Os compostos formados possuem a maior parte das vezes limiares de percepção mais elevados que os terpenóis encontrados nos vinhos jovens. As reacções que conduzem às modificações moleculares são aceleradas a *pH* baixo e temperatura elevada (Di Stefano e Castino, 1983; Di Stefano, 1989).

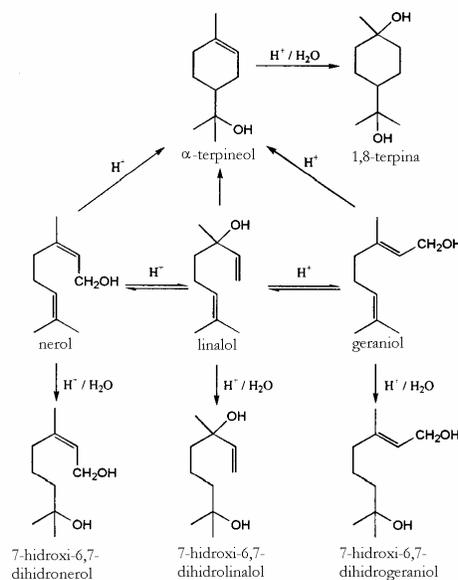


Figura 3.17 Algumas modificações moleculares dos terpenóis em meio ácido (Rapp *et al.*, 1985 referido por Bayonove *et al.*, 1998).

3.5.3 Norisoprenóides em C_{13}

Estes compostos são aparentados dos terpenóis e encontram-se na uva principalmente na forma glicosilada (ver ponto 3.2.4). Estão sujeitos a reacções em meio ácido análogas às apontadas para os compostos terpénicos (Bayonove *et al.*, 1998).

Durante a conservação do vinho, alguns compostos norisoprenóides surgem e outros aumentam a sua concentração. Entre eles pode-se citar, devido ao seu impacto olfactivo, os isómeros do vitispirano, o “theaspirane”, a β -damascenona e o 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno (Simpson, 1979a; Simpson e Miller, 1983; Bayonove *et al.*, 1998).

Vários autores (Sefton *et al.*, 1993; Winterhalter, 1993; Versini *et al.*, 1996) demonstraram, em soluções modelo, que cada um dos compostos acima mencionados pode ser formado por reacções em meio ácido a partir de vários precursores norisoprenóides, glicosilados ou não.

O megastigma-6,7-dieno-3,5,9-triol e o megastigma-5-eno-7-ino-3,9-diol e os seus derivados glicosilados são os precursores directos da β -damascenona (Winterhalter *et al.*, 1990; Sefton *et al.*, 1993). De qualquer forma, estes compostos originam principalmente substâncias inodoras como a 3-hidroxi- β -damascona. Ao *pH* do mosto, o triol é mais reactivo que o diol estando, por isso este último, na origem da formação da β -damascenona durante a maturação do vinho.

O 3,6-dihidroxi-7,8-dihidro- α -ionol (megastigma-4-eno-3,6,9-triol) é o precursor do vitispirano (Winterhalter, 1992). O mesmo produto, quando não reduzido na cadeia lateral, conduz à formação dos actinidóis (Strauss *et al.*, 1986a).

O TDN (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno) e o “riesling acetal” (odor frutado) têm como precursores comuns a 3,6-dihidroxi-7,8-dihidro- α -ionona, a 3,4-dihidroxi-7,8-dihidro- β -ionona e o “3,9-dihidroxitheaspirane”, presentes na uva sobretudo na forma glicosilada (Winterhalter, 1993). Existem ainda outros compostos glicosilados precursores do TDN (Versini *et al.*, 1996).

Compostos norisoprenóides como o vitispirano, a β -damascenona e o TDN foram detectados em sumos de uva e em vinhos após terem sido submetidos durante 15 d a 20 d, a temperaturas entre 45 °C e 50 °C e ausência de oxigénio (Simpson, 1978a; Simpson e Miller, 1983). Com este tipo de tratamento, Francis *et al.* (1994) verificaram que o aroma floral de vinhos *Chardonnay* e *Semillon* é substituído por notas de envelhecimento como o chá, o mel, a madeira e o fumo. Estas mesmas notas olfactivas foram encontradas nos hidrolisados ácidos dos precursores glicosilados obtidos a partir dos vinhos ou sumos destas castas e da *Sauvignon blanc* (Francis *et al.*, 1992).

3.5.4 Fenóis voláteis

No final da fermentação alcoólica os vinhos podem conter teores mais ou menos importantes de 4-vinilguaiacol e de 4-vinilfenol (ver ponto 3.4.4.5). Mas, no decorrer da conservação, o seu teor diminui (Dugelay, 1993; Dugelay *et al.*, 1993b). Com efeito, estes autores verificaram que após um ano de conservação em garrafa entre 16 °C e 18 °C, o teor em vinilfenóis decresceu mais de 60 % em vinhos brancos das castas *Muscat de Frontignan*, *Muscat Ottonel*, *Gewürztraminer* e *Riesling*.

O desaparecimento dos vinilfenóis pode ser explicado em parte pela conhecida reactividade da ligação vinílica. Com efeito, foi demonstrado que se podem formar nos vinhos o 4-(1-etoxietil)-fenol e o 4-(1-etoxietil)-guaiacol a partir do 4-vinilfenol e do 4-vinilguaiacol, respectivamente (Dugelay *et al.*, 1995). A reacção de adição do álcool etílico à dupla ligação vinílica ocorre em meio ácido (Figura 3.18).

Após um ano de conservação dos vinhos, nota-se um nítido aumento do teor destes derivados etoxilados. O 4-(1-etoxietil)-fenol predomina sempre, devido à abundância do seu precursor. No entanto, nas concentrações encontradas nos vinhos, os etoxietilfenóis não parecem ter qualquer efeito sobre o aroma (Dugelay *et al.*, 1995).

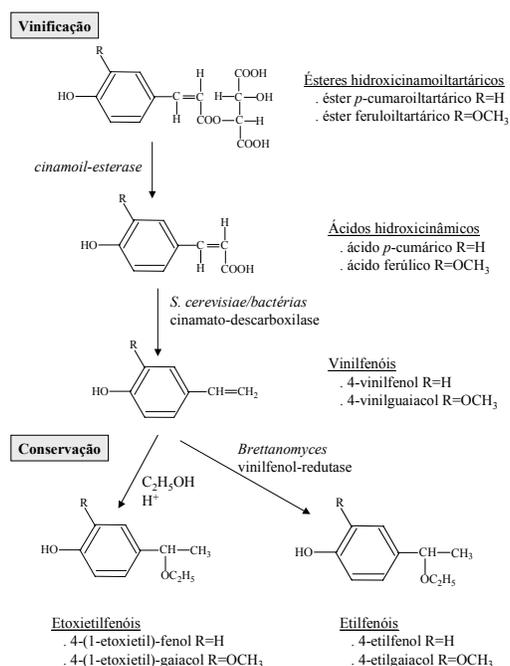


Figura 3.18 Esquema da formação dos fenóis voláteis durante a vinificação e conservação do vinho (adaptado de Bayonove *et al.*, 1998).

Os etoxifenóis formados durante a conservação do vinho não conseguem por si só explicar o desaparecimento de teores importantes de vinilfenóis (Dugelay *et al.*, 1995). Pode supor-se que haja também, adição de outros nucleófilos do vinho aos vinilfenóis e/ou a formação de oligómeros vinílicos.

Os vinilfenóis também podem estar na origem da formação dos etilfenóis. Mas somente são formadas pequenas quantidades durante a fermentação maloláctica, se tiver lugar. Teores importantes podem apenas ser sintetizados por leveduras de contaminação do género *Brettanomyces* (ou da sua forma esporulante *Dekkera*) (Chatonnet *et al.*, 1992a e 1992b). Os etilfenóis quando presentes acima de um limiar estimado em 425 µg/L (soma do 4-etilfenol e do 4-etilguaiaacol na proporção 1/10) são responsáveis por um defeito que lembra o odor a couro, a estrebaria e a animal.

Durante a conservação do vinho, podem aparecer pequenas quantidades de fenóis voláteis como a vanilina, a zingerona, o eugenol e derivados guaiacilados do metanol, etanol, propanol e butanol (Dugelay, 1993). Alguns destes compostos podem provir da hidrólise dos glicosídeos da uva (Dugelay, 1993; Sefton *et al.*, 1993). No entanto, o seu impacto sobre o aroma não foi ainda demonstrado.

3.5.5 Compostos sulfurados

Como descrito no ponto 3.4.3, alguns compostos sulfurados de origem fermentativa podem contribuir favoravelmente para o aroma dos vinhos. Um desses compostos, o sulfureto de dimetilo, mostrou estar positivamente correlacionado com o aroma de vinhos brancos envelhecidos em garrafa (Spedding e Raut, 1982). Durante a conservação do vinho, o teor deste composto aumenta frequentemente, acentuando-se para temperaturas mais elevadas (Marais e Pool, 1980).

Foram detectados em vinhos brancos e tintos velhos teores muito variáveis deste composto, desde vestígios até algumas centenas de $\mu\text{g/L}$ (Simpson, 1979a; Spedding e Raut, 1982; Park *et al.*, 1994). Segundo Spedding e Raut (1982) o limite de aceitabilidade do sulfureto de dimetilo em vinhos *Riesling* situar-se-à entre os 40 $\mu\text{g/L}$ e os 60 $\mu\text{g/L}$.

Outro composto sulfurado, o etanotiol, responsável pelo odor a cebola, pode atingir teores superiores ao seu limiar de percepção (Park *et al.*, 1994).

Por outro lado, o acetato de 3-mercaptohexilo formado pela levedura por acetilação do 3-mercapto-1-hexanol, resultante da hidrólise do seu precursor cisteinilado (ver ponto 3.2.5.7), não está presente em vinhos *Sauvignon blanc* de colheitas antigas (Tominaga e Dubourdieu, 2000).

3.5.6 Derivados furfurais

Os derivados furfurais, principalmente o 2-etoxifurfural, o 2-furanoato de etilo e o 2-furfural aumentam durante o envelhecimento do vinho a partir da degradação dos açúcares (Simpson, 1978a e 1979a). O 2-furfural pode provir também da oxidação do ácido ascórbico. Estes compostos, no entanto, não deverão participar no aroma do vinho (Bayonove *et al.*, 1998).

3.6 Exploração Tecnológica dos Compostos Aromáticos

Num processo de vinificação em branco, há diversas operações que podem contribuir de forma decisiva para as características aromáticas do vinho e que portanto devem ser conduzidas de forma adequada. São elas os processos de vindima (mecânico ou manual), o tempo decorrido entre a colheita da uva e a prensagem que pode provocar maceração pelicular não controlada, a prensagem, a clarificação do mosto e a fermentação alcoólica. Outras como a maceração pelicular controlada e a aplicação de enzimas exógenas são menos vulgares mas não menos importantes. São de ter em consideração ainda, os processos de estabilização e as condições de conservação dos vinhos antes e após o engarrafamento.

3.6.1 Qualidade da vindima

É evidente, pelo que já foi referido no ponto 3.2, que a quantidade e a qualidade dos compostos extraídos depende em grande parte do estado geral da vindima, nomeadamente do grau de maturação, das condições sanitárias e do tipo de uva manipulada. Normalmente, deve-se procurar otimizar a maturação da uva em função do teor em compostos terpénicos e norisoprenóides em C_{13} (forma livre e precursores glicosilados), do teor em ácidos gordos precursores dos compostos em C_6 , do teor em metoxipirazinas e dos precursores cisteinilados de tióis voláteis.

Neste contexto, Bureau *et al.* (2000) verificaram que o ensombramento das uvas pode provocar um decréscimo do teor em compostos aromáticos glicosilados da variedade *Syrah*. Já Belancic *et al.* (1997), referem um óptimo de 50 % de insolação para maximizar o teor em terpenóis totais das castas *Muscat d'Alexandrie* e *Moscatel rosada*. A luminosidade parece também influenciar positivamente o teor em norisoprenóides glicosilados em uvas *Chenin blanc* e *Weisser Riesling* (Marais *et al.*, 1992a). Este facto é confirmado por Razungles *et al.* (1998), primeiro na biossíntese dos carotenóides e depois na formação dos norisoprenóides em C_{13} .

A carga da vinha é outro factor a ter em conta. Assim, Bayonove *et al.* (1995a) verificaram a sua influência sobre o potencial aromático de uvas da casta *Muscat d'Alexandrie*. Por outro lado, Aubert *et al.* (1997 e 1998) verificaram, para a mesma casta, que a aplicação de fungicidas inibidores da síntese de esteróis provoca uma diminuição do teor em monoterpenóis livres e ligados. Já o porta-enxerto não parece influenciar significativamente a biossíntese de compostos aromáticos (Gholami *et al.*, 1995).

3.6.2 Operações pré-fermentativas

3.6.2.1 *Contacto pelicular*

A maceração pelicular consiste em provocar o contacto entre as partes sólidas da uva e o sumo durante um determinado período de tempo, antes da operação de prensagem. Esta operação pode ser efectuada após desengace e esmagamento ou com os bagos completamente intactos. Para o caso dos vinhos brancos, deve-se usar atmosfera não oxidante. É uma técnica susceptível de enriquecer os mostos e os vinhos em compostos aromáticos constituintes do aroma varietal na sua forma livre e de precursores (Versini *et al.*, 1981; Dubourdieu *et al.*, 1986; Baumes *et al.*, 1989) uma vez que, como foi já referido, esses compostos estão localizados maioritariamente na película (Bayonove *et al.*, 1974; Günata *et al.*, 1985b; Wilson *et al.*, 1986).

Durante a maceração pelicular há passagem para o mosto de outros componentes, nomeadamente compostos fenólicos, aminoácidos e ácidos gordos (Dubourdieu *et al.* 1986; Ramey *et al.*, 1986; Soufleros e Bertrand, 1988; Ferreira *et al.*, 1995). Normalmente, a acidez do mosto diminui por salificação parcial do ácido tartárico com o potássio extraído das películas (Sapis *et al.*, 1998).

Os principais factores que afectam a quantidade e o tipo de compostos extraídos durante o processo são a temperatura e o tempo de contacto (Dubourdieu *et al.*, 1986; Ramey *et al.*, 1986; Baumes *et al.*, 1989) embora Cordonnier e Bayonove (1981) tenham sugerido que o etanol, quando presente mesmo em pequenas quantidades, pode favorecer a extracção dos compostos da uva. No entanto, a presença de etanol, provocada pelo arranque antecipado da fermentação, pode favorecer também a dissolução de compostos fenólicos (Sapis *et al.*, 1998).

Há numerosas experiências referenciadas sobre a aplicação de maceração pelicular a vários tipos de vinhos, salientando-se apenas algumas que se consideram de maior interesse.

Baumes *et al.* (1989) obtiveram vinhos da casta *Muscat de Frontignan* de melhor qualidade sem aumento significativo do teor em compostos fenólicos quando aplicaram uma maceração a 25 °C durante 22 h do que quando a temperatura foi de 17 °C, para o mesmo período de contacto. Arnold e Noble (1979) também obtiveram vinhos de elevada qualidade aromática e com pouca adstringência para períodos de maceração de 16 h. Já Cabaroglu *et al.* (1997) obtiveram vinhos da casta *Emir* com teor em fenóis voláteis algo elevado, após contacto pelicular a 16 °C durante 6 h. Outros autores (Ough e Berg, 1971; Singleton *et al.*, 1975) constataram que a maceração, para tempos superiores a 12 h, conduz a vinhos de qualidade inferior àqueles que não a sofreram.

Apesar da existência nas uvas maduras, sobretudo nas películas, de enzimas com actividade β -glucosidásica (Bayonove *et al.*, 1984; Biron *et al.*, 1988) não parece que estas possam exercer efeito significativo na libertação de compostos aromáticos. De facto, conforme diversos estudos (Bayonove *et al.*, 1984; Aryan *et al.*, 1987; Lecas *et al.*, 1991), estas enzimas apresentam actividade óptima a *pH* 5,0 e temperatura de 40 °C, sendo a sua actividade inibida pela glucose.

A temperatura e a duração do contacto pelicular dependem de forma relevante do grau de maturação da uva, da qualidade da vindima e sobretudo do estilo de vinho que se deseja produzir (Dubourdiou, 1986). Segundo Ramey *et al.* (1986), para se obterem vinhos com pouca adstringência deve-se efectuar a maceração a temperaturas inferiores a 10 °C e por períodos de tempo curtos. Marais (1987) propõe um tratamento de maceração pelicular abaixo de 10 °C seguido de aquecimento do mosto a 70 °C durante 15 min para a obtenção de vinhos *Gewürztraminer* de grande qualidade e tipicidade.

Bitteur *et al.*, (1996) obtiveram um significativo aumento do teor em terpenóis livres e ligados com a aplicação de contacto pelicular sob atmosfera de CO₂. A maceração pelicular pode ser efectuada também concomitantemente com a aplicação de preparados enzimáticos comerciais (Nicolini *et al.*, 1996a) que, no entanto, podem favorecer a formação excessiva de vinilfenóis no vinho (Dugelay *et al.*, 1993a e 1993b).

Vinhos elaborados a partir de massas que sofreram contacto pelicular podem apresentar também diferenças no que respeita aos aromas de origem fermentativa. Falqué e Fernández (1999) verificaram, em vinhos *Treixadura*, um aumento do teor em 4-vinilfenol e de alguns ésteres com o aumento do tempo de contacto a 17 °C (0 h, 5 h e 22 h). O teor em ácidos gordos subiu ligeiramente, mas os álcoois superiores não parecem ser afectados (Falqué e Fernández, 1996 e 1999).

3.6.2.2 Prensagem

A prensagem da vindima é acompanhada por um enriquecimento dos mostos e vinhos em compostos característicos da variedade (Bayonove *et al.*, 1976a; Kinzer e Schreier, 1980; Versini *et al.*, 1981).

Bayonove *et al.* (1976a) utilizando uma *pressoir à rebêchage* em uvas *Muscat d'Alexandrie* obtiveram mostos de prensa 2 a 4 vezes mais ricos em compostos terpénicos livres, nomeadamente nerol e geraniol que os de gota correspondentes. Versini *et al.* (1981), utilizando o mesmo tipo de prensa (*sgrondopressa, foredrainer-presse machine*) em uvas da casta *Riesling Renamo*, obtiveram mostos 7 a 8

vezes mais ricos em geraniol, nerol e citronelol livres, e 2 a 4 vezes mais ricos para os restantes terpenóis com excepção do Ho-trienol que permaneceu praticamente inalterado. Os vinhos correspondentes sofreram aumentos de 5 a 10 vezes para o linalol, nerol, Ho-trienol, α -terpineol e óxidos furânicos de linalol.

O tipo de prensa utilizada e a pressão exercida influenciam também as características dos mostos e dos respectivos vinhos. Verifica-se, de um modo geral, um enriquecimento em compostos terpénicos com o aumento da pressão aplicada na prensagem (Kinzer e Schreier, 1980; Versini *et al.*, 1981). Kinzer e Schreier (1980) estudaram também o efeito de três sistemas de prensagem sobre as castas *Morio-Muskat* e *Müller-Thurgau*: prensa contínua de *sem-fim*; prensa horizontal Willmes; e prensa horizontal Willmes com adjuvante celulósico. Obtiveram resultados semelhantes para os dois primeiros sistemas, mas encontraram uma eficiência de 35 % a 45 % inferior para o terceiro.

O esmagamento e a prensagem conduzem também a um aumento do teor do mosto em álcoois em C_6 (Cordonnier e Bayonove, 1978). O mosto de gota ou da primeira prensagem pode conter dez vezes menos estes compostos do que o resultante da quinta prensagem. O aumento da pressão traduz-se em maiores teores de 1-hexanol e (*Z*)-2-hexeno-1-ol (Mesias *et al.*, 1983 referido por Bayonove *et al.*, 1998). Mas, Cordonnier e Bayonove (1981) verificaram que, se o esmagamento e a prensagem forem efectuados sob atmosfera de CO_2 , consegue reduzir-se a formação de compostos em C_6 . Os mesmos autores referem ainda que se forma maior quantidade de álcoois em C_6 num mosto resultante de uma vindima desengaçada do que doutra não desengaçada.

O tipo de prensa que se emprega é capaz de influenciar ainda o aroma fermentativo dos vinhos. Com efeito, Kinzer e Schreier (1980) constataram um acréscimo do teor em ésteres quando se utiliza adjuvante de filtração na prensa horizontal Willmes, nomeadamente para a casta *Morio-Muskat*. Sobre os álcoois superiores praticamente não houve interferência do tipo de sistema de prensagem.

No entanto, um aumento dos teores em compostos terpénicos pode não significar um aumento na qualidade global do vinho conforme demonstraram Marais e van Wyk (1986) ao observar que vinhos de prensa das castas *Weisser Riesling* e *Bukettraube* tinham qualidade global inferior aos vinhos de gota correspondentes.

3.6.2.3 Clarificação

Embora não sejam abundantes os estudos da influência do método de clarificação do mosto sobre a qualidade aromática e global do vinho, esta operação pode revelar-se extremamente

importante uma vez que condiciona a qualidade e quantidade de matéria suspensa presente durante a fermentação alcoólica.

Este facto foi constatado por Singleton *et al.* (1975) ao vinificar em branco seis diferentes castas a partir dos mesmos mostos clarificados e não clarificados contendo o dobro da turvação. Verificaram que todos os vinhos obtidos a partir de mostos clarificados apresentavam melhor aroma, menor adstringência, menor quantidade de sulfureto de hidrogénio e melhor qualidade global. Dubourdieu (1986) refere também que, para se obter vinhos de delicada expressão varietal, é aconselhável efectuar a sua clarificação. Ferreira *et al.* (1995) verificaram que é possível reduzir o teor em 1-hexanol e em ácidos linolénico e linoleico nos mostos que sofreram contacto pelicular pré-fermentativo aquando da clarificação.

Por outro lado, Klingshirn *et al.* (1987) verificaram que a síntese de álcoois superiores é induzida pelo número e tamanho das partículas em suspensão. Bertrand (1978 e 1989) também refere que mostos clarificados originam vinhos com menor teor em álcoois superiores e maior concentração de ésteres. Sabe-se ainda que a turbidez do mosto e a dose de SO₂ aplicada na clarificação podem influenciar fortemente a produção, por parte das leveduras, de compostos sulfurados superiores (Lavigne *et al.*, 1992).

No entanto, mostos muito clarificados aumentam a possibilidade da fermentação "amuar" por falta de nutrientes. Bertrand e Miele (1984) verificaram que a centrifugação e a filtração podem remover do mosto mais de 90 % dos ácidos gordos de cadeia longa. Ollivier *et al.* (1987) referem mesmo que cada casta possui um óptimo para a clarificação do mosto. Para Groat e Ough (1978), na vinificação em branco a concentração em sólidos suspensos deve situar-se entre os 0,1 % e 0,5 % embora o óptimo possa variar com a casta e o tipo de vinho pretendido. A filtração sob vácuo acarreta maiores perdas de compostos aromáticos do que a sedimentação gravítica (Puig-Deu *et al.*, 1996).

3.6.3 Fermentação alcoólica

A qualidade aromática final de um vinho pode ser também influenciada pela fermentação alcoólica uma vez que é durante esta etapa que se formam os compostos característicos do aroma fermentativo. Esta componente do aroma pode não ser relevante no caso de vinhos provenientes de mostos de variedades aromáticas mas pode, por outro lado, tornar-se importante no caso das variedades neutras.

Diversos autores (Soles *et al.*, 1982; Marchetti e Guerzoni, 1987; Cabrera *et al.*, 1988; Antonelli *et al.* 1999) verificaram que a estirpe de levedura que conduz a fermentação alcoólica tem influência

na formação de compostos aromáticos tais como álcoois superiores e ésteres e que as diferenças na composição aromática final do vinho, no que se refere a estes componentes, dependem mais da estirpe de levedura utilizada do que da composição inicial do mosto. No entanto, Lavigne *et al.* (1992) referem que a composição do mosto deve ter maior influência na formação dos compostos sulfurados superiores do que propriamente a estirpe de levedura que conduz a fermentação.

As condições de fermentação são muito importantes para a produção dos ácidos gordos voláteis e dos seus ésteres. Condições de anaerobiose, temperatura de fermentação baixa, clarificação do mosto permitindo a presença de borras residuais são os factores mais favoráveis à sua formação (Simpson, 1979b; Houtman *et al.*, 1980; Shinohara, 1984; Bertrand e Torres-Alegre, 1984; Nykänen, 1986). Neste contexto, Killian e Ough (1979) verificaram que os ésteres frutados como o acetato de isobutilo, o butirato de etilo e o acetato de hexilo são produzidos e conservados a temperaturas da ordem dos 10 °C enquanto os de ponto de ebulição mais elevado como o octanoato de etilo, o acetato de 2-feniletilo e o decanoato de etilo são-no a temperaturas da ordem dos 15 °C a 20 °C. Por seu turno, Bertrand (1981) refere temperaturas da ordem dos 14 °C a 18 °C como sendo as mais favoráveis à obtenção de vinhos de qualidade.

A estirpe de levedura pode também influenciar o teor em compostos terpénicos do vinho (Cabrera *et al.*, 1988) devido à sua actividade enzimática. Sabe-se que as leveduras enológicas possuem actividade β -glucosidásica, mas pouca actividade α -arabinosidásica e quase nenhuma actividade α -ramnosidásica (Günata *et al.*, 1990a; Delcroix *et al.*, 1994). Refira-se, no entanto, que a β -glucosidase de *Saccharomyces cerevisiae* tem um papel menor na hidrólise dos precursores glicosilados já que pode ser inibida por elevadas concentrações de glucose e etanol e é pouco estável ao *pH* do mosto, atingindo somente actividade máxima na fase exponencial de crescimento (Delcroix *et al.*, 1994; Mateo e Di Stefano, 1997). As leveduras podem também transformar compostos terpénicos noutros (Gramatica *et al.*, 1982; Di Stefano *et al.*, 1992) e algumas espécies de *Saccharomyces* têm mesmo a capacidade de biossintetizar compostos deste grupo (Fagan *et al.*, 1981). A estirpe de levedura tem também um papel importante na formação da tipicidade aromática dos vinhos *Sauvignon blanc*, devido à sua acção sobre os precursores cisteinilados (Bayonove *et al.*, 1998).

O uso de leveduras seleccionadas na forma de *levedura seca activa* pode revelar-se útil na exploração de um determinado perfil aromático para o vinho. No entanto, segundo Rozière *et al.* (1989) e Ravaz *et al.* (1991) a sua implantação não é fácil. Estes autores referem que, para haver sucesso na implantação, as leveduras devem possuir factor *killer* e ser inoculadas acima de determinada concentração crítica, na fase exponencial de crescimento.

Saliente-se ainda que durante a fermentação alcoólica há perda de compostos aromáticos por volatilização através dos efluentes gasosos gerados. Miller *et al.* (1987) analisaram os efluentes gasosos de cinco fermentações, tendo verificado haver perdas até 24 % para os acetatos de álcoois superiores, até 25 % para os ésteres etílicos e apenas de 1 % para os álcoois superiores.

Por fim, refira-se que o uso de colas durante a fermentação alcoólica pode acarretar perdas importantes de compostos terpénicos (Puig-Deu *et al.*, 1996).

3.6.4 Uso de enzimas comerciais

Sendo os mostos particularmente ricos em compostos varietais sob a forma de glicosídeos pode haver interesse em efectuar a sua hidrólise de modo a valorizar a componente varietal do aroma dos vinhos. Pelo que foi referido no ponto 3.2.5.5, a hidrólise enzimática é o método mais adequado à libertação desses glicosídeos uma vez que é susceptível de originar produtos que melhor traduzem a variedade de origem. Essa hidrólise ocorre, pelo que se sabe, por acção de quatro enzimas: α -ramnosidase, α -arabinosidase, β -apiosidase e β -glucosidase. Numa primeira etapa actuam as três primeiras enzimas e na segunda etapa actua a β -glucosidase. Esta última etapa é a que coloca maiores problemas do ponto de vista tecnológico.

O equipamento enzimático da uva está dotado de actividade β -glucosidásica, α -arabinosidásica e α -ramnosidásica (Bayonove *et al.*, 1984; Aryan *et al.*, 1987; Biron *et al.*, 1988; Günata *et al.*, 1993). Destas três actividades, a β -glucosidásica é a mais abundante, estando localizada sobretudo nas partes sólidas da uva, película e polpa (Biron *et al.*, 1988). Mas, a β -glucosidase da uva mostra-se instável e com actividade reduzida ao *pH* ácido do mosto e do vinho, é inibida pela glucose e tem elevada especificidade no que respeita à aglicona; apresenta fraca afinidade por monoglicosídeos de álcoois terciários como o linalol e o α -terpineol (Aryan *et al.*, 1987; Günata *et al.*, 1990c; Lecas *et al.*, 1991). Recentemente foi isolada uma endoglicosidase em uvas da casta *Muscat d'Alexandrie* capaz de hidrolisar os dissacáridos numa só etapa (Günata *et al.*, 1998), mas apresenta os mesmos condicionalismos tecnológicos da β -glucosidase.

As leveduras, com excepção das pertencentes aos géneros *Candida* e *Debaromyces*, não são boas produtoras de glicosidases (Crouzet *et al.*, 1998). Com efeito, as leveduras enológicas *Saccharomyces cerevisiae* produzem pouca actividade β -glucosidásica, ainda menos actividade α -arabinosidásica e praticamente nenhuma actividade α -ramnosidásica aquando da fermentação do mosto; não foi detectada actividade β -apiosidásica (Günata *et al.*, 1993; Delcroix *et al.*, 1994). Por outro lado, as actividades sendo máximas no final da fase exponencial de crescimento, decrescem rapidamente de

seguida; além disso, para temperaturas da ordem dos 18 °C a 20 °C (temperatura de fermentação) a actividade β -glucosidásica é reduzida para 15 % a 20 % do seu máximo (Delcroix *et al.*, 1994). Tal como a da uva, a β -glucosidase da levedura apresenta fraca estabilidade ao *pH* do vinho e do mosto, sendo no entanto pouco sensível ao etanol (até 10 %) e à glucose (até 100 g/L) (Dubourdieu *et al.*, 1988; Delcroix *et al.*, 1994).

Pelos motivos apresentados, as actividades enzimáticas da uva e das leveduras enológicas não parecem ser capazes de exercer efeitos consideráveis na hidrólise dos precursores glicosilados presentes no mosto e no vinho.

Com o objectivo de encontrar fontes de enzimas mais bem adaptadas a essa hidrólise, vários autores estudaram as propriedades bioquímicas de enzimas de origem vegetal (Günata *et al.*, 1990c), produzidas por leveduras (Vasserot *et al.*, 1991; Rosi *et al.*, 1994; Yanai e Sato, 1999) e por fungos filamentosos (Günata *et al.*, 1990b; Dupin *et al.*, 1992; Orejas *et al.*, 1999). Também foram estudadas as enzimas contidas em preparados comerciais de variadas especificações (Cordonnier *et al.*, 1989; Dupin *et al.*, 1992; Günata *et al.*, 1993). Os estudos mostraram que os preparados enzimáticos obtidos a partir do fungo *Aspergillus niger* apresentam grande interesse enológico já que contêm glicosidases estáveis ao *pH* ácido do mosto, contrariamente às enzimas da uva e de levedura (Günata *et al.*, 1993). Shoseyov *et al.* (1988) conseguiram mesmo isolar uma β -glucosidase de *Aspergillus niger* com a capacidade de catalisar a hidrólise da aglicona dos ramnosilglucosídeos numa só etapa.

Apesar destas propriedades e actividades das enzimas variarem com a origem do preparado comercial, verifica-se que concentrações elevadas de glucose inibem a actividade das β -glucosidases. Outra característica comum é a sua fraca actividade sobre a hidrólise dos monoglucosídeos de álcoois terciários como o linalol e o α -terpineol. Refira-se também que a estrutura da aglicona não parece influenciar as actividades α -arabinosidase e α -ramnosidase (Günata *et al.*, 1993). Foi isolada, no entanto, uma β -glucosidase de *Aspergillus* resistente à inibição pela glucose e estável ao *pH* do mosto (Günata *et al.*, 1995 referido por Crouzet *et al.*, 1998).

Vários autores demonstraram a importância tecnológica da aplicação destes preparados enzimáticos comerciais ricos em actividades glicosidásicas (Günata *et al.*, 1990d e 1993; Bayonove *et al.*, 1992; Dugelay 1993; Masqué *et al.*, 1995; Rogerson *et al.*, 1995). Apesar da taxa de hidrólise dos precursores glicosilados variar de casta para casta, os vinhos obtidos com aplicação de enzimas exógenas apresentaram sempre maior concentração de aromas varietais, principalmente terpenóis,

norisoprenóides e fenóis voláteis. A análise sensorial também considerou os vinhos enzimados mais aromáticos, com notas florais e a frutos, e frequentemente mais típicos.

Pelo que foi referido, há vantagens de adicionar preparados enzimáticos somente quando se pretende elaborar um vinho seco. As enzimas podem ser adicionadas antes, durante ou depois da fermentação alcoólica. No entanto, a β -glucosidase só é capaz de catalisar a hidrólise dos monoglicosídeos quando já não houver glucose no meio.

Esta operação implica a necessidade de remoção da enzima residual que pode ser efectuada por meio de uma colagem. No entanto, este último procedimento poderá ser evitado imobilizando as enzimas em diversos suportes como bentonite e sílica (Galdini *et al.*, 1994), quitina e quitosano (Gallifuoco *et al.*, 1998; Spagna *et al.*, 1998a e 1998b), resinas de troca iónica (Gueguen *et al.*, 1996) ou bolas de alginato de sódio (Vasserot *et al.*, 1993). Além da vantagem enunciada, as enzimas mostram normalmente maior estabilidade quando imobilizadas. Foram também utilizados com sucesso reactores de leito fixo e reactores de leito fluidizado contendo uma β -glucosidase imobilizada em resina Duolite A-568 (Gueguen *et al.*, 1997).

É importante referir que a utilização de preparados enzimáticos comerciais contendo actividades cinamoil-esterases paralelas pode originar teores anormais de 4-vinilfenol e de 4-vinilguaiacol nos vinhos (Dugelay *et al.*, 1993a e 1993b). Conforme referido nos pontos 3.2.5.6 e 3.4.4.5 e ilustrado na Figura 3.18, primeiro a cinamoil-esterase hidrolisa os ésteres dos ácidos hidroxicinâmicos permitindo depois que a levedura os descarboxile em vinilfenóis durante a fermentação alcoólica.

Também é de salientar que a gluconolactona presente em uvas com podridão inibe fortemente as β -glucosidasas (Lecas *et al.*, 1991; Günata *et al.*, 1993).

3.6.5 Conservação do vinho

Durante o armazenamento e a conservação do vinho ocorre uma série de alterações nos compostos aromáticos das diferentes famílias químicas presentes, conforme descrito no ponto 3.5. A extensão dessas alterações depende sobretudo do tempo e da temperatura de armazenamento. Para uma boa conservação do vinho devem ser adoptadas temperaturas moderadas da ordem dos 10 °C a 12 °C (Marais e Pool, 1980; Usseglio-Tomasset, 1983).

Os ésteres etílicos de ácidos gordos formam-se sempre em quantidades muito superiores àquelas previstas pela lei da acção das massas e, por este facto, hidrolisam-se lentamente no decorrer da conservação dos vinhos (Dubois, 1994a). Assim, Shinohara e Watanabe (1981)

observaram uma hidrólise de aproximadamente 20 % ao fim de 6 meses de conservação a 20 °C para o hexanoato de etilo e um pouco mais para o octanoato e o decanoato de etilo. Verificaram ainda que, abaixo dos 10 °C, o decréscimo é lento. Por outro lado, os teores em succinato de dietilo aumentam com o tempo de conservação, sendo a reacção promovida pelo aumento da temperatura.

Os acetatos de álcoois superiores hidrolisam-se mais rapidamente que os ésteres etílicos de ácidos gordos. Neste contexto, Shinohara e Watanabe (1981) observaram uma diminuição da ordem dos 50 % para o acetato de isoamilo durante 6 meses de conservação a 20 °C. Também, Ramey e Ough (1980) verificaram, em vinhos *Chardonnay*, que a velocidade de hidrólise do acetato de isoamilo aumenta de um factor de 4 quando se passa de 4,4 °C para 21,1 °C.

Di Stefano e Castino (1983) e Di Stefano (1986 e 1989) verificaram que durante a conservação dos vinhos, o perfil terpénico é alterado com desaparecimento ou forte diminuição dos compostos inicialmente presentes e formação de outros compostos de estado de oxidação mais elevado. As transformações são tanto mais rápidas quanto menor for o *pH* e mais elevada for a temperatura do vinho. Por exemplo, em estudos efectuados com espumante Asti (Di Stefano e Castino, 1983), o linalol quase desapareceu após sete meses de armazenamento à temperatura ambiente; durante o mesmo período aumentaram de forma marcante os teores de α -terpineol, Ho-trienol, óxido de nerol e óxidos furânicos de linalol. Os autores referem ainda que vinhos conservados a 10 °C, pelo contrário, podem manter o carácter moscatel durante longos períodos de tempo.

Também Marais *et al.* (1992b) estudaram a evolução dos constituintes aromáticos de vinhos da casta *Weisser Riesling* durante três anos a 15 °C, e durante um ano a 30 °C. Verificaram um aumento significativo das concentrações de TDN, *trans*-vitispirano, 7-hidroxi-6,7-dihidrolinalol, *trans*-1,8-terpina bem como da intensidade aromática tipo querosene. Durante o mesmo período decresceram as concentrações de 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol, linalol, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, acetato de hexilo, acetato de 2-feniletilo, 2-feniletanol e hexanol bem como o carácter aromático jovem. As alterações são muito mais acentuadas a 30 °C do que a 15 °C.

II - Materiais e Metodologias

Sumário

Neste capítulo faz-se referência aos métodos utilizados para levar a cabo o trabalho idealizado. Foi necessário estabelecer um plano experimental, que englobou a selecção de vários locais de recolha de uvas, a definição de diversas metodologias para a colheita e preservação das amostras e ainda um protocolo para a elaboração dos vinhos.

São também aqui referidos os materiais e procedimentos utilizados na caracterização físico-química e aromática dos vinhos bem como na análise sensorial.

4 Plano Experimental	86
5 Identificação dos Locais de Amostragem	87
6 Colheita, Tratamento e Preservação das Uvas	90
7 Elaboração dos Vinhos e Acondicionamento das Amostras	91
8 Caracterização das Uvas, Mostos e Vinhos	94
9 Análise Sensorial	101

4 Plano Experimental

O trabalho experimental desta tese consistiu no estudo da composição aromática das uvas, mostos e vinhos das castas *Loureiro* e *Alvarinho*. Os vinhos foram também submetidos a uma prova organoléptica.

Assim, estudou-se a fracção livre e a fracção glicosilada do aroma das uvas destas duas variedades em três anos consecutivos, em pés de vinha previamente marcados. Para a variedade *Loureiro* foram tidos em consideração dois locais de amostragem e para a variedade *Alvarinho* três locais, de forma a obter resultados mais consistentes, por um lado, e a avaliar a sua influência sobre as características aromáticas, por outro.

Para o estudo da composição aromática dos vinhos destas duas castas, foram elaboradas vinificações em pequena escala (microvinificações) para todos os locais de amostragem das uvas. Foram analisados os compostos aromáticos no final da fermentação alcoólica (ausência de açúcares redutores) e nos vinhos com 8 meses e 20 meses de conservação. Paralelamente, de forma a avaliar um possível aumento da intensidade aromática desses vinhos por hidrólise dos precursores glicosilados, efectuou-se um tratamento enzimático no final da fermentação alcoólica com a mistura comercial AR2000, sobre uma amostra de cada variedade. Nestes vinhos enzimados assim como nos testemunhos, foram identificados e quantificados os compostos aromáticos tanto na fracção livre como na fracção glicosilada. Quantificaram-se também os compostos aromáticos da fracção livre e glicosilada dos mostos que deram origem aos vinhos mencionados.

Todos os vinhos com 8 meses e 20 meses foram sujeitos a uma análise sensorial (painel de 7 e 8 provadores, respectivamente) na Sala de Provas da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes onde foram avaliados os atributos respeitantes à cor, ao gosto e ao aroma.

Os ensaios de vinificação tiveram lugar na Adega Experimental da Estação Vitivinícola Amândio Galhano. As análises dos compostos aromáticos das uvas, mostos e vinhos foram efectuadas no Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho. As análises físico-químicas dos vinhos foram realizadas nos Laboratórios da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes.

5 Identificação dos Locais de Amostragem

O estudo da composição aromática das uvas incidiu sobre as vindimas de 1996, de 1997 e de 1998 enquanto o dos mostos e vinhos apenas foi efectuado para a vindima de 1998. Os locais de amostragem foram exactamente os mesmos para as três vindimas. Para cada amostra, foram escolhidas três filas de uma parcela da vinha.

5.1 Nomenclatura atribuída às amostras

O critério de escolha dos locais de amostragem das uvas *Loureiro* e *Alvarinho* teve em conta em primeiro lugar a sub-região recomendada para a produção de vinho monovarietal e uma outra sub-região alternativa onde o plantio da casta era autorizado (Decreto-Lei n.º 10/92, de 3 de Fevereiro).

Sendo a variedade *Loureiro* recomendada para toda a Região dos Vinhos Verdes excepto para as sub-regiões de Basto e Amarante (Decreto-Lei n.º 10/92, de 3 de Fevereiro) e agora também de Baião (Portaria n.º 28/2001, de 16 de Janeiro), escolheram-se locais de amostragem nas sub-regiões de Lima, onde os vinhos monovariais parecem melhor exprimir as suas qualidades, e de Braga (actual Cávado). A nomenclatura atribuída às amostras foi a que se indica na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Nomenclatura atribuída às amostras da variedade *Loureiro*

	LCT	LAV
Variedade:	<i>Loureiro</i>	<i>Loureiro</i>
Sub-região:	Braga (Cávado)	Lima
Local:	Casa da Tapada	Estação Vitivinícola Amândio Galhano (EVAG)
Parcela:	<i>Campo da borta</i>	<i>Sistemas de condução</i>
Distrito:	Braga	Viana do Castelo
Concelho:	Amares	Arcos de Valdevez
Freguesia:	Fiscal	Paçô
Lugar:	Tapada	Campos do Lima

No caso do *Alvarinho*, foi escolhida a sub-região de Monção, recomendada, e a sub-região de Lima, autorizada (Decreto-Lei n.º. 10/92, de 3 de Fevereiro). Foi ainda tido em conta um terceiro local de amostragem, dentro da sub-região de Monção, mas com características de solo diferentes, com calhau rolado a cobrir a superfície. Na Tabela 5.2 encontra-se referida a nomenclatura e a descrição dos locais de recolha das amostras da variedade *Alvarinho*.

Tabela 5.2 Nomenclatura atribuída às amostras da variedade *Alvarinho*

	A_{SS}	A_{AV}	A_{CR}
Variedade:	<i>Alvarinho</i>	<i>Alvarinho</i>	<i>Alvarinho</i>
Sub-região:	Monção	Lima	Monção
Local:	Solar de Serrade	Estação Vitivinícola Amândio Galhano (EVAG)	Quinta da Lagoa Verde
Parcela:		<i>Campo ampelográfico</i>	<i>Calhau rolado</i>
Distrito:	Viana do Castelo	Viana do Castelo	Viana do Castelo
Concelho:	Monção	Arcos de Valdevez	Monção
Freguesia:	Mazedo	Paçô	Mazedo
Lugar:	Serrade	Campos do Lima	Lagoa

5.2 Características das Vinhas

As características das vinhas *Loureiro* e *Alvarinho*, no que respeita à sua idade, ao porta-enxerto eleito, ao sistema de condução adoptado, à altura ao solo, à orientação das filas e ao compasso de plantação, encontram-se descritas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Características das vinhas *Loureiro* e *Alvarinho*

	Loureiro		Alvarinho		
	L_{CT}	L_{AV}	A_{AV}	A_{SS}	A_{CR}
Ano instalação da vinha	1987	1987	1988	1982	1988
Porta-enxerto	196-17	SO4	161-49	1103 P	196-17
Sistema de condução	Cordão simples ascendente	Cordão simples retombante	Cordão simples retombante	Cruzeta	Cordão simples retombante
Altura ao solo/m	1,1 a 1,2	1,7	1,7	1,8	1,8 a 2,0
Orientação das filas	NW-SE	S-N	N-S	N-S	N-S
Compasso de plantação	2,5 x 2,5	2,5 x 2	2,5 x 3	3 x 6 (4 pés)	2,8 x 5 (2 pés)

5.3 Características dos solos

Quanto à geologia, os terrenos correspondentes às regiões onde se encontram instaladas as vinhas apresentam as seguintes características gerais (Teixeira *et al.*, 1975; Ribeiro e Moreira, 1986):

- **L_{CT}** – granito calco-alcálico de duas micas com predominância da biotite, porfiróide, de grão médio ou fino a médio (granito de Braga);
- **L_{AV}** – granito calco-alcálico de duas micas com predominância da biotite, porfiróide, de grão grosseiro ou médio a grosseiro (mancha de Terras-do-Bouro – Ponte da Barca);
- **A_{AV}** – granito calco-alcálico de duas micas com predominância da biotite, porfiróide, de grão grosseiro ou médio a grosseiro (mancha de Terras-do-Bouro – Ponte da Barca);
- **A_{SS}** – granito de granularidade grosseira a média, biotítico, por vezes com tendência porfiróide (granito de Monção);
- **A_{CR}** – depósitos de cobertura correspondentes a terraços fluviais do Plistocénico.

Uma caracterização físico-química dos solos correspondentes aos locais de amostragem, em Julho de 2000, revelou que todos eles apresentam textura média à excepção da Quinta da Lagoa Verde, A_{CR}, que é fina, e são pouco ácidos; o solo do Solar de Serrade, A_{SS}, é ligeiramente ácido. O solo da Quinta da Lagoa Verde encontra-se coberto de calhau rolado de várias dimensões pelo menos até cerca de 80 cm de profundidade. Pôde-se ainda constatar as seguintes características:

- *matéria orgânica*: A_{SS}, muito baixa; L_{AV}, baixa a muito baixa; A_{AV} e L_{CT}, baixa; A_{CR}, média;
- *fósforo*: A_{AV} e L_{CT}, alto a muito alto; A_{SS} e A_{CR}, alto; L_{AV}, baixo;
- *potássio*: A_{AV} e A_{SS}, alto a muito alto; L_{CT}, alto; L_{AV}, médio a alto; A_{CR}, médio;
- *magnésio*: L_{CT}, muito baixo; A_{SS}, A_{CR} e L_{AV}, baixo; A_{AV}, médio;
- *boro*: A_{AV} e L_{AV}, muito baixo; A_{SS}, A_{CR} e L_{CT}, baixo.

Uma descrição mais detalhada dos resultados das análises é apresentada no Apêndice A.

6 Colheita, Tratamento e Preservação das Uvas

Todas uvas utilizadas para o doseamento directo dos compostos aromáticos foram vindimadas manualmente, de manhã, nos locais seleccionados e nos dias constantes da Tabela 6.1, fixados com base na maturação industrial. Foram transportadas em malas térmicas para o laboratório. Aí, separou-se e contabilizou-se cerca de 2 kg de bagos de cada amostra para determinação do peso médio do bago. Foram congeladas em azoto líquido e depois colocadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para análise posterior.

Tabela 6.1 Datas das vindimas para os anos de 1996, 1997 e 1998 para cada amostra

		1996	1997	1998
<i>Loureiro</i>	L _{CT}	24/9	15/9	22/9
	L _{AV}	25/9	12/9	22/9
<i>Alvarinho</i>	A _{AV}	25/9	12/9	22/9
	A _{SS}	23/9	16/9	21/9
	A _{CR}	23/9	16/9	21/9

Para a vindima de 1998, e nas mesmas datas, foram colhidos cerca de 40 kg de uvas das mesmas amostras (com excepção de A_{AV}, 20 kg) e transportadas para a Estação Vitivinícola Amândio Galhano em caixas de 20 kg, para serem destinadas às microvinificações. Aí, foram mantidas a $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante a noite, antes de se dar início os procedimentos de obtenção do mosto para as vinificações.

As datas das vindimas foram escolhidas de acordo com a proximidade da sua maturação industrial, segundo informação dos produtores.

7 Elaboração dos Vinhos e Acondicionamento das Amostras

Todos os ensaios de vinificação foram realizados na Adega Experimental da Estação Vitivinícola Amândio Galhano – *EVAG* –, tendo sido utilizada a metodologia tradicional da Região dos Vinhos Verdes (Figura 7.1).

Conforme referido no ponto 6, foram colhidos cerca de 40 kg de uvas para cada amostra (excepto A_{AV} , 20 kg) nos locais indicados em 5.1, sendo transportadas para a *EVAG* onde permaneceram uma noite a 7 °C.

O mosto foi obtido por esmagamento (esmagador de rolos em estrela) e prensagem (prensa hidráulica vertical, 10 min, $4 \text{ MPa} < p < 60 \text{ MPa}$). Foi medido o volume obtido e relacionado com o peso das uvas para determinar o rendimento final em mosto. Durante o esmagamento e no final da prensagem foram adicionadas porções de 0,5 mL de solução sulfurosa a 60 g/L por cada litro de mosto. O mosto foi então clarificado por sedimentação gravítica, durante 24 h a uma temperatura de 7 °C. Depois de clarificado, foi trasfegado e homogeneizado, tendo sido recolhidas amostras para as análises dos parâmetros físico-químicos e dos compostos aromáticos (M). Depois foi inoculado com levedura seca activa *Saccharomyces bayanus* QA23 na proporção de 200 mg/L, tendo a fermentação alcoólica decorrido a 18 °C.

Finda a fermentação, determinada por pesquisa de açúcares redutores com recurso ao BM-test-glucose (Boehringer Mannheim), os vinhos foram trasfegados, homogeneizados e acrescentados de 1,2 mL/L de SO_2 a 60 g/L, tendo sido recolhidas amostras para análise dos compostos aromáticos (V_1). Foram depois divididos por garrações de 5 L de capacidade. A uma toma de 5 L dos vinhos L_{AV} e A_{SS} , foi adicionada uma preparação enzimática comercial (AR2000, Gist-Brocades) na proporção de 25 mg/L.

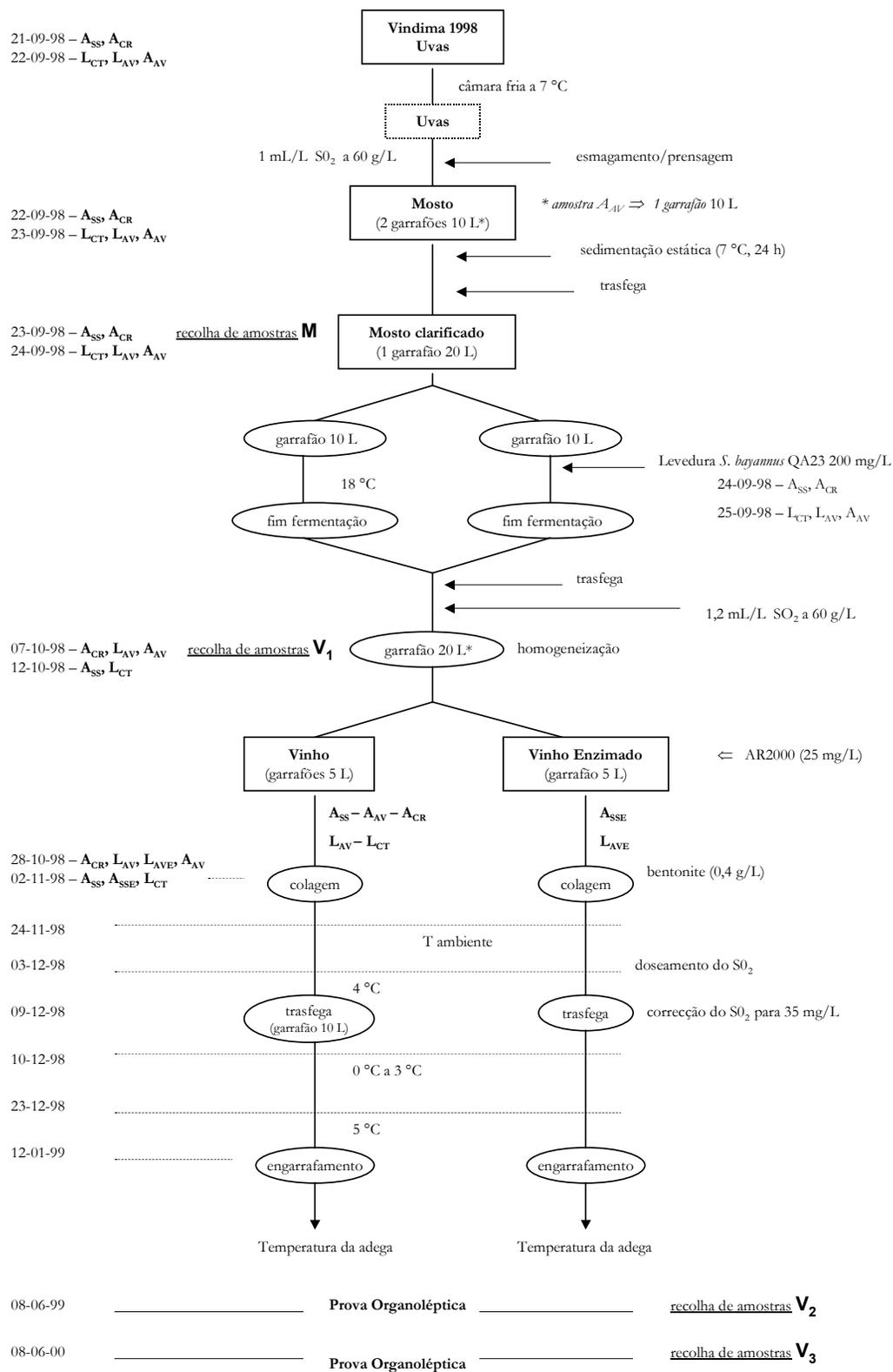


Figura 7.1 Esquema geral da sequência tecnológica usada nas vinificações.

Todos os vinhos foram mantidos 18 °C durante 21 d após o que foram colados com bentonite (bentonite sódica granulada *Volclay KWK Food Grade*, 20-70 *mesh*, 10 % em suspensão aquosa) na proporção de 0,4 g/L. Permaneceram à temperatura ambiente durante 8 d sendo depois doseado o sulfuroso livre e arrefecidos a 4 °C durante 6 d antes de serem trasfegados. Durante a trasfega foi corrigido o teor em dióxido de enxofre livre para cerca de 35 mg/L. Três dias depois foram arrefecidos a uma temperatura que variou entre 0 °C e 3 °C durante 13 d. Depois aumentou-se ligeiramente a temperatura de conservação para os 5 °C durante 21 d, tendo sido engarrafados no dia 12 de Janeiro de 1999.

Os vinhos engarrafados foram guardados à temperatura da adega e ao abrigo da luz, tendo as garrafas permanecido em posição horizontal.

Todas as amostras recolhidas para análise dos compostos aromáticos, quer durante a elaboração dos vinhos quer nas datas escolhidas para a prova organoléptica, foram guardadas a -20 °C em frascos de 250 mL depois do ar ter sido eliminado por insuflação de azoto extrapuro (N_2 -E48, Praxair).

Aos vinhos *Loureiro* e *Alvarinho* que sofreram tratamento enzimático, correspondentes às amostras L_{AV} e A_{SS} , atribuiu-se a nomenclatura L_{AVE} e A_{SSE} , respectivamente.

8 Caracterização das Uvas, Mostos e Vinhos

Para as uvas, mostos e vinhos, além de ter sido efectuado o estudo da sua composição aromática, objectivo primordial do trabalho, procedeu-se à sua caracterização geral, recorrendo à determinação de alguns parâmetros físico-químicos usuais.

8.1 Parâmetros físico-químicos

Para cada vindima, nas uvas e nos mostos, M, foram efectuadas análises de *pH*, da acidez total (titulação potenciométrica) e teor em açúcares totais (refractometria) conforme o preceituado no Regulamento (CEE) N.º. 2676/90, de 17/09/90. Para cada amostra de uvas foi ainda determinado o peso médio do bago.

Os vinhos V₂ respeitantes à data da primeira prova organoléptica foram sujeitos a análise físico-química sumária no Laboratório da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes. Os parâmetros analisados foram os seguintes: massa volúmica, acidez total, acidez volátil, acidez fixa, título alcoométrico volúmico, açúcares redutores, extracto seco redutor e não redutor, *pH*, SO₂ livre e total, ácidos cítrico, málico, tartárico e láctico, cloretos e sulfatos. Foram efectuadas três repetições de cada análise de acordo com os métodos constantes no Manual de Procedimentos de Ensaio do Laboratório.

8.2 Compostos aromáticos

O doseamento dos compostos aromáticos foi efectuado pelo método referido por Günata *et al.* (1985a) com ligeiras alterações, envolvendo a adsorção em resina Amberlite XAD-2 e dessorção selectiva com solventes. Todas as amostras em estudo foram analisadas em triplicado.

8.2.1 Preparação dos solventes, lâ-de-vidro e auxiliares de ebulição

Todos os solventes usados nos processos extractivos das fracções livres e glicosiladas e nas lavagens dos materiais utilizados nesses procedimentos foram de grau analítico. Foram ainda sujeitos a processos de purificação adicionais, com excepção do metanol e do acetoneitrilo.

O acetato de etilo (Merck, ref. 1.09623) e o éter dietílico (Merck, ref. 1.00921) foram destilados com rectificação (coluna de Vigreux de 55 cm), o último na presença de 20 g/L de sulfato de ferro II (Merck, ref. 1.03965).

O diclorometano (Merck, ref. 1.06050) foi lavado 3 vezes com água ultrapura (sistema milli-Q academic, Millipore), com 50 mL/L de cada vez, e depois destilado com rectificação.

A purificação do pentano (Carlo Erba, ref. 468151) foi efectuada em quatro etapas. Na primeira com H₂SO₄ concentrado na proporção de 30 mL/L. A mistura foi colocada em agitação durante 8 h, permanecendo depois em repouso até ao dia seguinte. As duas fases foram então separadas voltando o pentano a ser tratado como anteriormente desde que a fase aquosa contivesse matéria orgânica (tonalidade amarela). A segunda etapa consistiu em adicionar 40 mL/L de uma solução saturada de KMnO₄, preparada em H₂SO₄ diluído a 10 %. Tal como na etapa anterior, o procedimento foi repetido até a fase aquosa não apresentar indícios de matéria orgânica (cor castanha). Depois, o pentano foi lavado 3 vezes com água ultrapura na proporção de 80 mL/L. Por fim foi destilado com rectificação na presença de algumas pastilhas de hidróxido de potássio (Merck, ref. 1.05033).

O azeótropo pentano-diclorometano foi destilado com rectificação após mistura destes dois solventes na proporção 2:1 previamente purificados como anteriormente descrito. O solvente foi redistilado sempre que necessário, ou seja, sempre que apresentasse vestígios de matéria orgânica quando tratado da mesma forma que as amostras no doseamento dos compostos aromáticos.

A lâ-de-vidro (Labosi, ref. A4775651) usada durante os procedimentos extractivos foi lavada num *soxhlet*, primeiro com éter dietílico e depois com azeótropo pentano-diclorometano, 8 h cada. Os auxiliares de destilação, pedra-pomes granulada (Labosi, ref. A4865451) e fragmentos de *teflon* (Aldrich, ref. Z24355-8) foram também lavados da mesma maneira mas com éter dietílico, metanol e azeótropo, por esta ordem.

8.2.2 Preparação da resina Amberlite XAD-2

Como adsorvente dos compostos aromáticos foi usada uma resina não iónica Amberlite XAD-2, 20-60 *mesh*, com uma área superficial específica média de 300 m²/g (Supelco, ref. 1-0357).

Uma porção de resina comercial foi seca num exsiccador após o que foi lavada num *soxhlet* com metanol (Carlo Erba, ref. 412532), acetonitrilo (Merck, ref. 1.14291) e éter dietílico, 8 h cada e por esta ordem.

Depois foi rapidamente seca numa câmara de exaustão, sendo quebrados com uma vareta de vidro os grânulos aglomerados. A resina foi conservada em metanol até posterior utilização.

8.2.3 Preparação e concentração de soluções e suspensões

A solução de padrão interno, o tampão fosfato-citrato e a suspensão de enzima AR2000 foram preparados da seguinte forma:

Padrão interno: solução de 4-nonanol (Merck, ref. 818773) a 1,45 mg/mL em etanol absoluto qualidade espectroscópica (Merck, ref. 1.00980);

Tampão fosfato-citrato pH 5,0 (100 mmol/L): adição, em volumes iguais, de uma solução de ácido cítrico monohidratado (Merck, ref. 1.00244) a 20 g/L a uma solução de hidrogenofosfato de sódio dodecahidratado (Merck, ref. 1.06579) a 71,5 g/L. Acerto do *pH* com uma ou outra solução se necessário;

Suspensão de enzima AR2000: ressuspensão de uma mistura enzimática comercial AR2000 (Gist-Brocades) em tampão fosfato-citrato na concentração de 70 mg/mL, contendo as seguintes actividades glicosidásicas: β -glucosidase, 4380 nkat/g; α -ramnosidase, 236 nkat/g; α -arabinosidase, 13500 nkat/g; β -apiosidase, 564 nkat/g (Baumes, comunicação pessoal).

8.2.4 Extracção dos compostos aromáticos

8.2.4.1 Preparação da coluna para extracção

A extracção dos compostos aromáticos foi efectuada numa coluna de vidro com 1 cm de diâmetro e 30 cm de altura, torneira de *teflon* e um reservatório cilíndrico na parte superior de 4,5 cm de diâmetro e 12 cm de altura (Figura 8.1). A coluna foi cheia com metanol. Depois, foi colocado um volume de resina equivalente a 13 cm de altura entre duas almofadas de lã-de-vidro. Pelo leito assim formado foram percolados 50 mL de metanol, 50 mL de éter dietílico e 50 mL de água ultrapura, por esta ordem, a um caudal próximo de 3,5 mL/min.

8.2.4.2 Preparação dos sumos, mostos e vinhos

Sumos: Para cada amostra, foram descongelados cerca de 550 g de uvas inteiras, colocando-as dentro de um recipiente a 4 °C durante a noite. As uvas descongeladas, foram dilaceradas num liquidificador Moulinex *turbo blender* (posição 4) durante 7 s, tendo-se obtido um sumo turvo após

tamisagem sobre uma rede de malha apertada. Este sumo foi então centrifugado (centrífuga Sigma 4K10 Braun) a 4 °C durante 25 minutos e força centrífuga relativa (*FCR*) de 9660, e depois filtrado por gravidade sobre lâ-de-vidro para se obter um sumo de uva clarificado. Foi medido o volume, à proveta, do sumo bruto e do sumo clarificado para determinação do rendimento em sumo.

A 100 mL de sumo assim obtido foram adicionados 10 µL de solução de padrão interno, 4-nonanol.

Mostos: Os mostos foram descongelados no próprio dia num banho de água fria, centrifugados a 4 °C (25 min; *FCR* = 9660), e filtrados em seguida sobre lâ-de-vidro. A 150 mL de mosto foram adicionados 8 µL de solução de 4-nonanol.

Vinhos: Os vinhos foram descongelados no próprio dia num banho de água fria, centrifugados a 4 °C (25 min, *FCR* = 12225) e filtrados em seguida sobre lâ-de-vidro. A 100 mL de vinho acrescentou-se água ultrapura para que o teor alcoólico volúmico não ultrapassasse os 5 %. Adicionou-se depois o padrão interno, 10 µL de solução de 4-nonanol a 1,45 mg/mL.

8.2.4.3 *Extracção dos compostos aromáticos das fracção livre e glicosilada*

Fez-se passar na coluna previamente preparada, os sumos, mostos ou vinhos tratados como descrito acima. De seguida, lavou-se a resina com 50 mL de água ultrapura. Os compostos aromáticos da fracção livre foram extraídos com 50 mL de mistura azeotrópica pentano-diclorometano 2:1 e a seguir, a fracção glicosilada, com 50 mL de acetato de etilo (Figura 8.1). As percolações foram realizadas a um caudal próximo de 1,5 mL/min. Os extractos foram depois mantidos a -20 °C até serem preparados para análise.



Figura 8.1 Sequência da extracção dos compostos aromáticos das fracções livre e glicosilada após adsorção em resina XAD-2.

8.2.4.4 Preparação dos extractos para análise

Fracção livre: Os extractos foram desidratados com excesso de sulfato de sódio anidro (Merck, ref. 1.06649) e depois concentrados a 34 °C, por evaporação do solvente com rectificação em coluna de Vigreux, até cerca de 2 mL. No caso dos sumos e mostos foram concentrados ainda mais, até cerca de 200 µL, por evaporação a 34 °C com rectificação em coluna de Dufton (16 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro) (Figura 8.2).

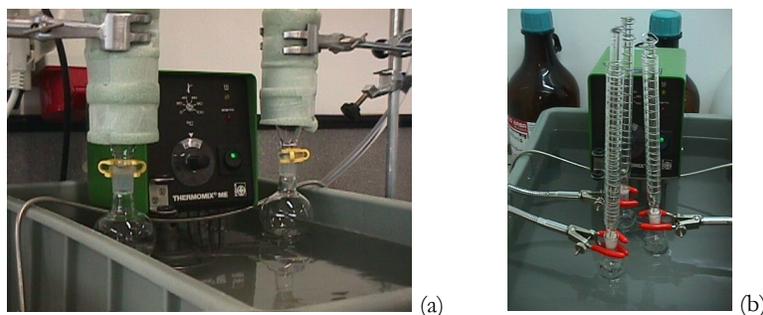


Figura 8.2 Concentração do extracto com rectificação em coluna de Vigreux até 2 mL (a) e em coluna de Dufton até 200 µL (b).

Fracção glicosilada: O extracto foi filtrado em papel de filtro (pb ref. 500-A, 15 cm de diâmetro) sobre um leito de sulfato de sódio anidro e recolhido quantitativamente num balão em forma de pêra. Em seguida foi evaporado à secura a 40 °C num evaporador rotativo (Heidolph VV2000). Os glicosídeos foram depois ressuspensos em acetato de etilo e transferidos quantitativamente para tubos de reacção (8 cm de altura e 6 mm de diâmetro). O solvente foi evaporado à secura a 55 °C sob corrente de azoto extrapuro (N₂-E48, Praxair) num sistema de evaporação com aquecimento Pierce (Reacti-Therm, ref. 18790 mais Reacti-Vap, ref. 18780).

Ao resíduo seco foram adicionados 100 µL de solução tampão citrato-fosfato *pH* 5,0. De seguida purgaram-se e rejeitaram-se eventuais compostos aromáticos remanescentes da fracção livre, por extracção com azeótropo, 5 vezes com cerca de 200 µL. Depois de evaporados os restos de solvente adicionaram-se 200 µL de solução de enzima, colocando-se a mistura a incubar durante 12 h a 40 °C em banho-maria, numa estufa. À saída, os tubos foram colocados em gelo.

Os compostos aromáticos libertados foram extraídos 5 vezes com cerca de 100 µL de azeótropo, tendo os extractos sido reunidos num pequeno balão de destilação com apêndice após o que se adicionou o padrão interno (uvas, 8 µL; mostos e vinhos, 5 µL). Os extractos foram então concentrados até cerca de 200 µL por evaporação a 34 °C com rectificação em coluna de Dufton.

8.2.5 Análises cromatográficas

As análises cromatográficas dos extractos foram efectuadas utilizando um sistema GC-MS constituído por um cromatógrafo gasoso Varian 3400 GC e um espectrómetro de massas *ion-trap* Varian Saturn II. A injeção foi de 1 μ L efectuada em modo SPI (*Septum-equipped programmable injector*) em duas colunas, CP-Wax 52 CB e CP-Wax 57 CB (Chrompack), ambas com 50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,2 μ m de espessura de filme. O gás de transporte foi o Hélio N60 (Air Liquide) com uma pressão à cabeça da coluna de 103 kPa (15 psi). O detector foi usado em modo de impacto electrónico, energia de ionização de 70 eV e gama de aquisição de massas entre 29 m/z e 360 m/z, adquirindo a intervalos de 610 ms. As temperaturas utilizadas foram as que se indicam na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 Temperaturas do forno, do injector e da linha de transferência utilizadas nas análises cromatográficas

	<i>Forno</i>	<i>Injector</i>	<i>Linha de transferência</i>
<i>CP-Wax 52 CB</i>	60 °C (5 min)	20 °C a 250 °C (180 °C/min)	250 °C
	60 °C a 250 °C (3 °C/min)	250 °C (77 min)	
	250 °C (20 min)		
	250 °C a 255 °C (1 °C/min)		
<i>CP-Wax 57 CB</i>	60 °C (5 min)	20 °C a 250 °C (180 °C/min)	220 °C
	60 °C a 220 °C (3 °C/min)	250 °C (62,3 min)	
	220 °C (30 min)		
	220 a 225 °C (2 °C/min)		

8.2.6 Identificação e quantificação dos compostos aromáticos

A identificação dos compostos aromáticos foi efectuada com recurso ao programa Saturn versão 5.2 (Varian), por comparação dos espectros de massas e dos tempos de retenção com os de compostos puros ou, em último recurso, com espectros publicados em bibliotecas electrónicas e tabelas de índices de retenção.

Sempre que possível foi utilizada a informação contida nos cromatogramas obtidos com a coluna CP-Wax 52 CB. A coluna CP-Wax 57 CB serviu principalmente para confirmação de espectros e para quantificação de compostos co-eluidos com outros de interesse ou com impurezas. Em geral esta última coluna foi mais útil na separação dos álcoois.

Todos os compostos foram quantificados como equivalentes de 4-nonanol.

8.3 Análise de componentes principais

Sempre que pareceu adequado, efectuou-se um tratamento estatístico através da análise de Componentes Principais de forma a reduzir a dimensão dos dados e poder assim melhor interpretar os resultados obtidos. Foi utilizado o programa SPSS 10.0.

As componentes foram extraídas pela matriz de correlações sendo o seu número fixado pelo critério de Kaiser, isto é, todas as componentes com valor próprio superior a 1.

Cada amostra é representada pelo centróide resultante de três determinações e pela elipsóide que determina os limites de confiança ($p < 0,05$).

9 Análise Sensorial

Foram submetidos a apreciação sensorial todos os vinhos com 8 meses e 20 meses após o fim da fermentação, correspondentes às amostras V_2 e V_3 .

De forma a aquilatar as diferenças existentes no aroma dos sumos de uva das variedades *Loureiro* e *Alvarinho*, procedeu-se também a uma prova organoléptica para as amostras A_{AV} e L_{AV} da vindima de 1996.

9.1 Sumos de Uva

Aos sumos de uva das amostras L_{AV} e A_{AV} da vindima de 1996, obtidos conforme descrito em 8.2.4.2 (sem adição de 4-nonanol), foi efectuada uma prova organoléptica olfactiva recorrendo a um teste triangular, em copo escuro, por um painel de 15 provadores conhecedores de vinhos mas não dos produtos submetidos à apreciação. A prova decorreu numa sala climatizada, tendo cada provador efectuado a apreciação de duas séries de sumos, conforme a ficha da Figura 9.1.

Análise de Diferença		
<i>Produtos: Sumos de uva de duas castas da Região dos Vinhos Verdes</i>		
Nome: _____		
Submetem-se à sua apreciação duas séries de amostras havendo em cada uma duas absolutamente iguais		
Pede-se que assinale, para cada série, a amostra diferente		
KA	ID	MT
FC	YG	LB

Figura 9.1 Ficha de prova - teste triangular - utilizada para diferenciação dos sumos *Loureiro* e *Alvarinho*.

Aos sumos *Loureiro* corresponderam os códigos KA, MT e LB e aos sumos *Alvarinho* os códigos FC, YG e ID.

9.2 Vinhos

Os vinhos elaborados conforme descrito no ponto 7, foram submetidos a prova organoléptica ao fim de 8 meses de conservação, vinhos V_2 , e ao fim de 20 meses de conservação, vinhos V_3 . Ambas as análises foram efectuadas na Sala de Provas da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes por um painel de provadores especialistas e conhecedores dos produtos em apreciação. O número de provadores na prova dos vinhos V_2 foi 7 e na prova dos vinhos V_3 foi 8, tendo sido 5 deles comuns às duas provas.

As provas foram realizadas em copos normalizados (ISO 3591), numa sala preparada com sistema de desodorização, temperatura controlada a 21 °C e humidade relativa de 65 %.

Foram provados 4 vinhos *Alvarinho*, A_{AV} , A_{CR} , A_{SS} e A_{SSE} e 3 vinhos *Loureiro*, L_{CT} , L_{AV} e L_{AVE} , em duas sessões distintas. A cada vinho foram atribuídos dois códigos numéricos conforme descrito no Apêndice B, tendo sido apresentados vinhos repetidos dois a dois a cada provador dispostos de acordo com uma tabela de números aleatórios. Os provadores foram informados que estavam a provar vinhos monovarietais de cada uma das castas e da possível existência de amostras repetidas e/ou enzimadas.

Foi utilizada a ficha de prova descritiva da Câmara de Provas da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes, tendo sido avaliados vários atributos relativos ao exame visual, ao exame olfactivo e ao exame gustativo (Figura 9.2). Os provadores classificaram ainda globalmente os vinhos em análise, numa escala de 0 a 20, e pronunciaram-se sobre a sua tipicidade.

As correspondências utilizadas para a escala de intensidade, limpidez e cor foram as que se indicam na Tabela B.4 do Apêndice B.

Os resultados das duas provas, no que respeita à nota final, foram estudados através da Análise da Variância de forma a avaliar a existência de diferenças entre os vinhos, para cada casta, determinando-se desta forma como o factor (amostra de vinho) influencia a classificação organoléptica. Avaliou-se também a evolução dos vinhos, isto é, se as classificações finais atribuídas diferiam entre as duas provas realizadas. Foi utilizado o programa SPSS 10.0.



FICHA DE PROVA DESCRITIVA

EXAME VISUAL		Provador : Amostra: Data:
limpeza	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
cor	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
qualidade da cor	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
EXAME OLFACTIVO		DESCRITORES
intensidade	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
floral	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
fruto citrino	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
fruto de árvore	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
fruto tropical	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
fruto seco	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
especiarias	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
mineral	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
vegetal	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
impressão geral	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
EXAME GUSTATIVO		
doçura	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
acidez	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
calor	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
amargor	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
estrutura	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
equilíbrio	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
persistência	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
impressão geral	⓪ ① ② ③ ④ ⑤	
Nota final (0 a 20)	OBSERVAÇÕES	

LAB.1.40.01

Figura 9.2 Ficha descritiva utilizada na prova organoléptica dos vinhos *Loureiro e Avarinho*.

III – Resultados e Discussão

Sumário

Neste capítulo apresentam-se os principais resultados obtidos com a realização do trabalho e a discussão pormenorizada dos mesmos. Optou-se por caracterizar, em separado, cada uma das variedades em estudo, apenas por uma questão de facilidade de leitura dos resultados. É depois apresentada uma discussão global, onde se comparam as duas castas e onde os resultados obtidos são confrontados com valores apresentados na bibliografia.

10	Caracterização da Variedade <i>Loureiro</i>	106
11	Caracterização da Variedade <i>Alvarinho</i>	148
12	Comparação das Variedades <i>Loureiro</i> e <i>Alvarinho</i>	191

10 Caracterização da Variedade *Loureiro*

10.1 Uvas

10.1.1 Características físico-químicas

Tal como referido no ponto 8.1 foram determinados, para cada vindima, o valor de pH , a acidez total, o teor em açúcares do sumo e o peso médio do bago. Aquando da preparação das amostras para extracção dos compostos aromáticos (ponto 8.2.4.2), foi calculado o rendimento de obtenção do sumo, ou seja o número de mililitros de sumo clarificado por cada quilograma de uvas dilaceradas. Os valores encontrados estão registados na Tabela 10.1.

Tabela 10.1 Características gerais das uvas e dos sumos das duas amostras *Loureiro*, L_{CT} e L_{AV} , para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

	Vindima 1996		Vindima 1997		Vindima 1998	
	L_{CT}	L_{AV}	L_{CT}	L_{AV}	L_{CT}	L_{AV}
pH	--	2,88	3,23	3,20	2,91	2,98
acidez total*/(mg/L)	--	8,6	8,6	8,0	13,0	8,8
teor em açúcares/(g/L)	175,1	188,4	178,4	204,1	158,1	168,1
peso médio do bago**/g	1,34 ⁽¹⁴¹⁶⁾	1,63 ⁽¹¹⁰⁵⁾	1,15 ⁽⁸⁰⁰⁾	1,35 ⁽¹⁵²²⁾	1,67 ⁽¹¹³⁶⁾	1,95 ⁽¹⁰²⁰⁾
rendimento em sumo/(mL/kg)	714	735	731	723	715	719

* como ácido tartárico; ** o valor entre parênteses refere-se ao número de bagos pesados; -- não determinado

Foi obtido um rendimento médio de 723 mL/kg para as três vindimas ($n=6$), tendo sido de 720 mL/kg para as amostras L_{CT} ($n=3$) e 726 mL/kg para as amostras L_{AV} ($n=3$). O peso médio do bago para as três amostras nas três vindimas estudadas foi de 1,52 g ($n=6$), sendo de 1,39 g para L_{CT} ($n=3$) e 1,64 g para L_{AV} ($n=3$).

Os valores de pH , acidez total e teor em açúcares estão, de um modo geral, dentro dos parâmetros normais para esta casta (Amaral *et al.*, 1995; Mota *et al.*, 1996 e 1998; Castro *et al.*, 1998). São contudo, de referir os valores relativamente elevados do pH na vindima de 1997.

O grau de maturação das amostras, avaliado pelo teor em açúcares, foi mais fraco na vindima de 1998, tendo-se registado o valor mais elevado para L_{AV} na vindima de 1997. Refira-se também que

a amostra L_{CT} apresentou em todas as vindimas menor concentração de açúcares totais bem como menor peso do bago.

10.1.2 Caracterização aromática

10.1.2.1 Fracção livre

A fracção livre dos extractos das uvas *Loureiro* obtidos e analisados como descrito em 8.2, permitiu a identificação e quantificação de 65 compostos aromáticos entre os quais 6 compostos em C_6 , 16 álcoois, 6 álcoois monoterpénicos, 11 óxidos e dióis monoterpénicos, 3 norisoprenóides em C_{13} , 12 fenóis voláteis, 8 ácidos gordos voláteis, 2 compostos carbonilados e benzotiazol. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do tempo de retenção com os de substâncias de referência. Foram ainda quantificados dois compostos desconhecidos, classificados como compostos em C_6 a partir dos seus espectros de massas (ver Apêndice G).

Na Tabela 10.2 estão registados os resultados obtidos para as duas amostras em estudo, L_{CT} e L_{AV} , no que respeita às vindimas de 1996, 1997 e 1998. É apresentado o valor médio de concentração ($n=3$) e respectivo intervalo de confiança (95 %) para todos os compostos, estando as concentrações expressas como equivalentes de 4-nonanol.

Em termos de concentração total de compostos aromáticos nas duas amostras de uvas *Loureiro*, verificou-se um aumento da vindima de 1996 para a de 1997, principalmente devido aos teores mais elevados de compostos em C_6 . As vindimas de 1997 e 1998 estão mais próximas. No entanto, excluindo os teores apresentados por este grupo de compostos, a concentração dos restantes grupos diminuiu da vindima de 1996 para as vindimas de 1997 e 1998, sendo estas duas últimas também mais parecidas. Contudo, enquanto as amostras L_{AV} para as vindimas de 1997 e 1998 apresentam teores semelhantes, a amostra L_{CT} de 1997 tem maior concentração total de compostos aromáticos do que a de 1998.

As razões deste comportamento devem estar relacionadas com o efeito vindima, isto é, com as condições meteorológicas verificadas nos anos de 1996, 1997 e 1998. Como se pode constatar nos respectivos relatórios agronómicos (Apêndice E) e nas estatísticas de produção para os dois locais de amostragem (Apêndice F), na vindima de 1996 a produção foi considerada boa enquanto que nas outras duas esteve abaixo do normal, em termos quantitativos e qualitativos. Além disso, para o local de amostragem de L_{AV} , contrariamente ao de L_{CT} , verificou-se um aumento de produção em 1998 relativamente a 1997.

Tabela 10.2 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma das uvas da casta *Loureiro* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

	IR	L _{CT}			L _{AV}								
		V ₉₆		V ₉₈	V ₉₇		V ₉₈						
		C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±						
Compostos em C₆													
hexanal	1089	618,4	35,7	1132,8	1105	1389,5	3520	352,4	34,9	928,7	1900	1026,3	111,8
<i>decombinado C₆ (I)*</i>	1143	9,7	1,4	17,9	6,6	26,0	6,5	7,0	1,4	13,5	0,7	18,6	2,3
<i>decombinado C₆ (II)*</i>	1201	21,5	6,0	65,4	35,0	44,6	10,8	17,3	6,9	41,0	6,2	34,6	2,7
(E)-2-hexenal	1219	1290,0	48,1	2661,6	311,3	3098,8	871,6	883,1	89,2	2134,4	332,6	2356,3	263,5
1-hexanol	1348	10,9	2,3	19,8	1,7	16,2	4,1	9,5	1,9	11,8	0,8	21,7	2,3
(Z)-3-hexeno-1-ol	1379	2,8	0,5	1,9	0,6	3,2	0,8	2,5	0,2	2,0	0,4	2,5	0,5
(E)-2-hexeno-1-ol	1400	20,8	2,1	10,1	1,0	17,1	3,3	16,6	2,0	5,5	1,2	17,8	0,5
(Z)-2-hexeno-1-ol	1410	<i>nd.</i>		0,2	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	0,6	0,0
total		1974,1		3909,7		4599,9		1288,5		3137,1		3478,4	
Álcoois													
1-butanol	1140	0,3	0,1	1,0	0,7	1,1	0,7	0,8	0,1	0,6	0,3	1,7	0,8
1-penteno-3-ol	1162	2,6	0,5	5,7	0,9	8,1	2,0	1,7	0,2	6,4	0,7	5,6	1,6
4-metil-2-pentanol	1164	6,0	1,0	8,9	1,4	14,7	2,6	7,4	0,7	4,5	1,3	10,5	2,4
2-metil-1-butanol	1204	<i>a</i>		0,9	0,5	1,5	1,0	<i>a</i>		0,8	0,5	1,8	0,6
3-metil-1-butanol	1204	8,1	8,1	2,7	0,3	6,6	1,9	11,9	4,0	3,4	0,5	5,9	1,1
3-metil-3-buten-1-ol	1243	28,8	4,2	3,9	0,6	2,1	0,6	17,7	4,4	4,4	0,2	2,4	0,3
1-pentanol	1244	21,1	4,6	4,6	0,7	2,7	0,3	12,5	5,8	4,7	0,5	2,5	0,4
(Z)-2-penteno-1-ol	1316	7,6	1,8	12,7	1,3	13,8	3,7	5,0	1,0	12,4	0,7	10,8	2,3
3-metil-2-buten-1-ol + 2-heptanol	1316	2,1	0,0	4,1	0,9	3,3	0,8	1,2	0,1	2,7	0,3	4,2	1,0
2-butoxietanol	1399	<i>nd.</i>		0,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,1	<i>nd.</i>		0,3	0,3
1-octeno-3-ol	1445	1,3	0,1	1,7	0,1	1,4	0,6	1,1	0,0	1,9	0,3	1,6	0,1
1-octanol	1552	<i>nd.</i>		1,2	0,6	0,5	0,0	<i>nd.</i>		0,9	0,4	0,5	0,1
álcool benzílico	1869	126,9	6,3	96,7	14,9	74,6	14,2	133,0	16,7	88,9	18,0	79,1	7,9
2-feniletanol	1908	61,7	3,8	57,3	6,4	46,2	3,2	41,8	1,9	64,6	7,9	50,8	1,9
2-fenoxietanol	2141	29,0	3,1	0,6	0,4	11,0	3,0	3,7	0,6	<i>nd.</i>		14,4	0,5
total		295,5		202,2		187,9		238,2		196,2		192,1	
Álcoois monoterpênicos													
linalol	1541	274,2	6,5	216,3	15,6	123,6	12,2	178,8	5,8	102,0	17,6	110,7	5,9
Ho-trienol	1605	1,2	0,3	0,4	0,2	0,5	0,0	1,5	0,9	<i>nd.</i>		0,4	0,1

Tabela 10.2 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95%) dos compostos voláteis da fração livre do aroma das uvas da casta *Loureiro* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

IR	LCT						LAV					
	V ₉₆		V ₉₇		V ₉₈		V ₉₆		V ₉₇		V ₉₈	
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	
Álcoois monoterpênicos (cont.)												
α-terpineol	1,1	1,1	3,7	0,7	1,5	0,3	1,3	3,8	2,5	0,3	1,2	0,3
citronelol	ref.	0,3	0,3	0,1	0,3	0,1	ref.	ref.	ref.	0,2	0,1	0,1
nerol	ref.	1,6	0,5	0,4	0,4	0,2	ref.	ref.	0,7	0,5	0,5	0,1
geraniol	0,8	0,3	7,1	0,6	3,3	3,1	0,9	1,0	2,6	0,7	9,8	1,9
total	277,3	229,4	129,6	182,5	107,8	122,8						
Óxidos e dióis monoterpênicos												
óxido furânico de linalol, <i>trans</i> -	4,1	0,8	3,6	0,1	3,1	0,5	3,6	0,8	2,2	0,6	2,4	0,5
óxido furânico de linalol, <i>cis</i> -	1,5	0,4	1,7	0,1	1,7	0,2	2,2	0,5	1,0	0,0	1,8	0,2
óxido pirâmico de linalol, <i>trans</i> -	48,6	6,7	25,6	2,4	40,7	11,3	64,2	5,8	23,8	7,9	40,9	6,3
óxido pirâmico de linalol, <i>cis</i> -	20,4	3,2	4,9	0,8	9,2	2,3	22,4	4,9	6,4	2,2	9,2	1,4
<i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol	1,3	0,4	1,9	0,6	1,7	0,4	0,5	0,2	1,8	0,9	1,6	0,5
3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol	54,6	8,1	8,5	4,5	5,4	2,2	44,0	36,0	3,6	0,1	4,8	1,7
3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol	16,7	3,5	10,5	3,1	5,0	2,8	15,6	14,7	3,4	0,2	3,8	1,4
8-hidroxi-6,7-dihidro-linalol	0,7	0,4	--	--	--	--	1,1	0,6	--	--	--	--
(<i>E</i>)-8-hidroxi-linalol	3,2	0,4	0,9	0,1	--	--	2,4	0,7	0,5	0,0	--	--
(<i>Z</i>)-8-hidroxi-linalol	ref.	ref.	ref.	ref.	--	--	ref.	ref.	--	--	--	--
ácido gerânico	11,5	0,8	6,0	0,1	1,2	0,2	5,3	0,3	2,7	0,2	1,9	0,7
total	162,6	63,6	68,0	161,3	45,4	66,4						
Norisoprenóides em C₁₃												
3-oxo-α-ionol	ref.	ref.	ref.	ref.	ref.	ref.	--	--	ref.	ref.	ref.	ref.
3-hidroxi-β-ionona	1,8	0,1	ref.	ref.	0,8	0,8	3,2	0,8	0,5	0,4	0,8	0,2
3-hidroxi-5,6-epoxi-β-ionona	6,4	0,6	ref.	ref.	0,7	0,6	5,2	0,9	1,0	0,1	0,6	0,3
total	8,2	vest.	vest.	vest.	1,5	1,5	8,4	1,5	1,5	1,4		
Fenóis voláteis												
salicilato de metilo	--	--	0,3	0,3	ref.	ref.	--	--	0,8	0,3	ref.	ref.
guaiaacol	0,2	0,1	0,4	0,3	--	--	0,1	0,0	0,2	0,2	--	--
<i>o</i> -cresol	<i>b</i>	ref.	ref.	ref.	0,5	0,2	<i>b</i>	ref.	ref.	ref.	0,3	0,1
fenol	1,0	1,0	4,8	1,9	6,7	1,1	1,1	0,3	5,6	0,8	7,3	0,4
<i>p</i> -cresol	--	ref.	ref.	ref.	ref.	ref.	--	--	ref.	ref.	ref.	ref.

Tabela 10.2 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma das uvas da casta *Loureiro* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

IR	L _{CT}			L _{AV}		
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈
	C/(µg/L) ±					
Fenóis voláteis (cont.)						
<i>m</i> -cresol	--	--	0,3 0,1	--	<i>nd.</i>	0,4 0,2
eugenol	1,8 1,0	0,9 0,5	1,2 0,4	1,7 2,2	0,9 0,2	1,0 0,1
vanilina	14,9 3,5	5,0 1,5	14,4 1,5	10,9 2,6	8,9 3,1	9,4 0,3
vanilato de metilo	--	<i>nd.</i>	<i>nd.</i>	--	<i>nd.</i>	<i>nd.</i>
acetovanilona	<i>nd.</i>	<i>nd.</i>	<i>nd.</i>	--	<i>nd.</i>	0,4 0,1
zingeron	--	<i>nd.</i>	--	--	<i>nd.</i>	--
2-(4'-guanacil)-etanol	2,6 1,6	1,2 0,5	0,9 0,8	2,4 1,2	<i>nd.</i>	0,6 0,6
total	20,5	12,6	24,0	16,2	16,4	19,4
Ácidos gordos voláteis						
ácido hexanóico	13,0 3,1	13,5 2,4	4,6 1,4	10,3 0,7	8,6 1,9	0,6 1,9
ácido heptanóico	0,8 1,1	0,8 0,5	0,5 0,5	1,2 0,3	0,9 0,2	0,3 0,1
ácido (<i>E</i>)-2-hexenóico	23,7 11,52	22,1 8,5	<i>nd.</i>	14,1 3,3	10,9 3,4	1,5 0,3
ácido octanóico	?	3,1 0,5	<i>nd.</i>	?	1,8 0,6	<i>nd.</i>
ácido nonanóico	1,4 0,5	2,3 0,8	2,0 1,4	?	1,8 1,2	1,8 0,8
ácido decanóico	<i>nd.</i>	0,8 0,4	<i>nd.</i>	<i>nd.</i>	0,6 0,2	<i>nd.</i>
ácido dodecanóico	1,2 0,8	0,9 0,2	0,3 0,5	1,8 0,4	0,4 0,5	0,3 0,1
ácido hexadecanóico	9,2 9,0	4,5 0,8	5,1 12,2	13,1 8,6	4,2 1,0	2,1 1,3
total	49,3	48,0	12,5	40,5	29,2	6,6
Compostos carbonilados						
benzaldeído	3,4 1,5	2,0 0,2	1,9 0,5	10,1 2,4	4,1 0,6	1,7 0,5
feniletanal	17,8 0,9	13,3 4,4	21,6 2,6	23,8 3,2	30,7 4,8	24,8 2,2
total	21,2	15,3	23,5	33,9	34,8	26,5
Diversos						
benzotiazol	4,1 2,7	<i>nd.</i>	<i>nd.</i>	2,4 1,9	<i>nd.</i>	<i>nd.</i>
total	4,1	<i>nd.</i>	<i>nd.</i>	2,4	<i>nd.</i>	<i>nd.</i>
Total	2812,8	4480,8	5046,9	1971,9	3568,4	3913,6
Total - Compostos em C₆	838,7	571,1	447,0	683,4	431,1	435,2

IR, índice de retenção linear em coluna CP-Wax 52 CB (50 m x 0,25 mm; df = 0,2 µm); *nd.*, vestígios; --, não detectado nas condições de análise; ?, impossível detectar/quantificar devido a co-eluição com outro composto/impureza; a, co-eluído com 3-metil-1-butanol; b, co-eluído com fenol; *, suposição a partir do espectro de massas

Este efeito vindima reflectiu-se de igual forma para a fracção glicosilada das uvas *Loureiro* (Tabela 10.4, ponto 10.1.2.2) e ainda para as duas fracções do aroma das uvas da casta *Alvarinho*, tal como se refere no subcapítulo 11.

Os compostos em C_6 são o grupo mais abundante representando de 70 % a 91 % do total de compostos da fracção livre para L_{CT} e 65 % a 89 % para L_{AV} . Estes compostos, de aroma herbáceo, aparecem principalmente durante a manipulação das uvas por acção de enzimas, na presença de oxigénio, a partir dos lípidos precursores (ver ponto 3.3). Os limiares de percepção do hexanal e do (*E*)-2-hexenal, compostos que apresentam os teores mais elevados, são de cerca de 4,5 $\mu\text{g/L}$ e 17 $\mu\text{g/L}$ respectivamente (Fazzalari, 1978), pelo que contribuem significativamente para o aroma dos sumos de uva obtidos. No entanto, os mostos e vinhos destas duas amostras apresentam teores muito mais modestos conforme se refere no ponto 10.2.2.1.

O segundo grupo mais abundante, para as duas amostras, corresponde aos álcoois, seguido pelos álcoois monoterpénicos e depois pelos óxidos e dióis monoterpénicos (Figura 10.1). Os norisoprenóides em C_{13} , fenóis voláteis, ácidos gordos voláteis, compostos carbonilados e compostos diversos, estão presentes em quantidades muito menos importantes. Em geral, o padrão de distribuição dos diferentes grupos é semelhante para cada amostra em cada vindima.

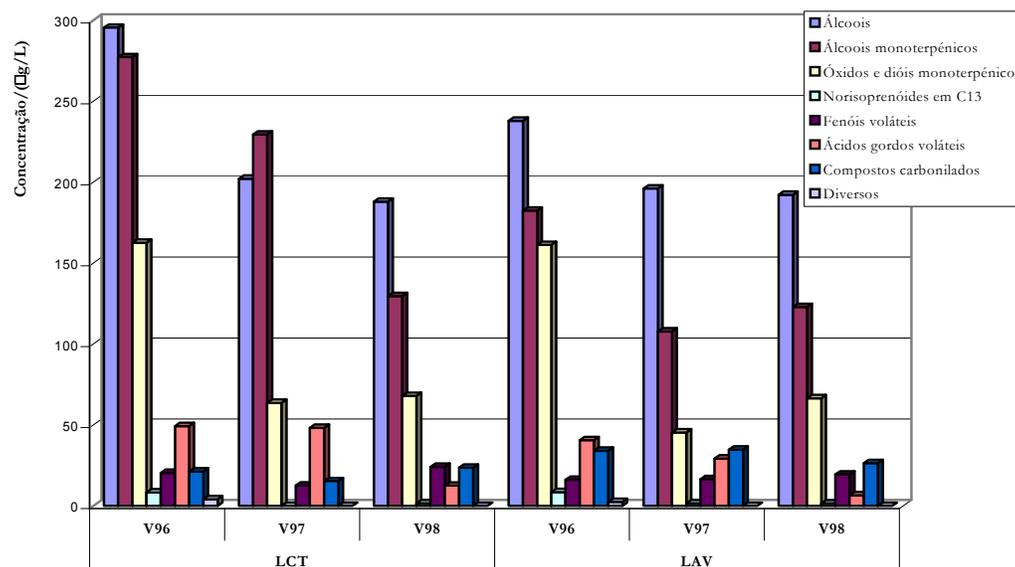


Figura 10.1 Teores em compostos aromáticos (excepto compostos em C_6), por grupos, da fracção livre do aroma das uvas da casta *Loureiro* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.

Excluindo os compostos em C_6 , as percentagens dos restantes grupos distribuem-se como assinalado na Tabela 10.3.

Os álcoois representam 35 % a 42 % para L_{CT} e 35 % a 46 % para L_{AV} , sendo de referir os teores consideráveis em álcool benzílico e 2-feniletanol, superiores aos das uvas de outras variedades incluindo moscatéis, *Riesling* e *Gewürztraminer* (Günata *et al.*, 1985a) embora abaixo dos seus limiares de percepção (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991). Estes dois compostos representam cerca de 70 % do total dos álcoois (63,8 % a 76,2 – L_{CT} ; 67,6 % a 78,2 % – L_{AV}). O álcool benzílico mostrou-se sempre mais abundante que o 2-feniletanol. Os restantes álcoois também não apresentam impacto olfactivo.

Tabela 10.3 Percentagem de cada grupo de compostos aromáticos da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C_6), nas duas amostras da variedade *Loureiro*, L_{CT} e L_{AV} , para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

	L_{CT}			L_{AV}		
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈
Álcoois	35,2	35,4	42,0	34,8	45,5	44,1
Álcoois monoterpénicos	33,1	40,2	29,0	26,7	25,0	28,2
Óxidos e dióis monoterpénicos	19,4	11,1	15,2	23,6	10,5	15,3
Norisoprenóides em C_{13}	1,0	0,0	0,3	1,2	0,3	0,3
Fenóis voláteis	2,4	2,2	5,4	2,4	3,8	4,5
Ácidos gordos voláteis	5,9	8,4	2,8	5,9	6,8	1,5
Compostos carbonilados	2,5	2,7	5,3	5,0	8,1	6,1
Diversos	0,5	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0

Os álcoois monoterpénicos perfazem 29 % a 33 % para L_{CT} e 25 % a 28 % para L_{AV} . O linalol é o composto que contribui quase exclusivamente para estas percentagens (94 % a 99 % – L_{CT} ; 90 % a 98 % – L_{AV}), apresentando teores acima do seu limiar de percepção que é de 50 $\mu\text{g/L}$ a 100 $\mu\text{g/L}$ (Tabela 3.2, ponto 3.2.1.2), o que permite classificar a variedade *Loureiro* como aromática (Oliveira *et al.*, 2000b). Os teores em linalol nas duas amostras (123,6 $\mu\text{g/L}$ a 274,2 $\mu\text{g/L}$ para L_{CT} ; 102,0 $\mu\text{g/L}$ a 178,8 $\mu\text{g/L}$ para L_{AV}), embora mais fracos do que os de algumas variedades moscatel, são superiores aos de variedades aromáticas como a *Riesling* e a *Gewürztraminer* e variedades neutras como a *Chardonnay* e a *Cabernet-Sauvignon* (Günata *et al.*, 1985a; Sefton *et al.*, 1993). Os outros terpenóis estão presentes em muito pequenas concentrações.

O quarto grupo mais abundante diz respeito aos óxidos e dióis monoterpénicos que perfaz 11 % a 19 % para L_{CT} e 10 % a 24 % para L_{AV} . Destes, os que apresentam maior concentração são

os óxidos pirânicos de linalol e os dois dióis. O 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol apresenta, para as duas amostras, teores significativamente mais elevados na vindima de 1996. Nenhum destes compostos apresenta qualquer impacto sobre o aroma já que os óxidos de linalol estão longe de atingir o seu limiar de percepção (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975). Além disso, nenhum dos dióis monoterpênicos ou o ácido gerânico é mais odorífero que os óxidos de linalol (Etiévant, 1991).

Em conjunto, os compostos monoterpênicos, perfazem 44,2 % a 52,5 % para L_{CT} e 35,5 % a 50,3 % para L_{AV} do total dos compostos aromáticos da fracção livre, exceptuando os compostos em C₆.

Dos restantes grupos, os fenóis voláteis (2,2 % a 5,4 % para L_{CT} e 2,4 % a 4,5 % para L_{AV}) e os ácidos (2,8 % a 5,9 % para L_{CT} e 1,5 % a 6,8 % para L_{AV}) representam percentagens semelhantes. Apenas foram identificados três norisoprenóides em C₁₃ e somente em concentrações vestigiais, o que está de acordo com o esperado já que estes compostos estão presentes na uva maioritariamente na forma glicosilada (Razungles *et al.*, 1993; Sefton *et al.*, 1993). Dos compostos carbonilados quantificados, o feniletanal apresenta teores próximos do seu limiar de percepção olfactivo que é de cerca de 40 µg/L (Fazzalari, 1978).

Uma análise de componentes principais aplicada a todos os compostos apresentados na Tabela 10.2, exceptuando o (*Z*)-8-hidroxisinalol, o 3-oxo- α -ionol, o *p*-cresol, o vanilato de metilo e a zingerona por apresentarem variância nula, permitiu extrair 5 componentes que explicam 93,6 % da variância total inicial.

Através da representação gráfica das três primeiras componentes (Figura 10.2), que explicam 81,9 % da variabilidade total inicial, pode-se verificar que as amostras L_{CT} e L_{AV} são agrupadas principalmente por vindimas. A componente 1 (49,7 % da variância) distingue a vindima de 1996 das outras duas, enquanto a componente 2 (23,0 %) diferencia a vindima de 1997 da de 1998; além disso, separa ainda ligeiramente as duas amostras, L_{CT} e L_{AV}, da vindima de 1996. Por outro lado, a componente 3 que apenas explica 9,1 % da variância total inicial permite acentuar a distinção das duas amostras da vindima de 1996, separando ainda as duas amostras da vindima de 1997. Os resultados desta análise estatística confirmam aquilo que foi referido anteriormente.

As diferenças observadas entre a vindima de 1996 e as de 1997 e 1998 poderão ser devidas às condições climáticas dos dois últimos anos (Apêndice D). Assim, de acordo com os respectivos relatórios agrónomicos (Tabela E.1, Apêndice E), verifica-se que o ano vitícola de 1996 foi normal, com boa produção, enquanto os de 1997 e 1998 foram maus. De qualquer modo, a influência dos

factores meteorológicos não se fez sentir da mesma forma em toda a Região, pelo que houve zonas mais afectadas do que outras, o que pode explicar a diferença das duas amostras L_{AV} e L_{CT} de 1997.

Com efeito, em termos de produção total de vinho branco, a Região dos Vinhos Verdes sofreu uma quebra de cerca de 70 % e 62 % da vindima de 1996 para as vindimas de 1997 e 1998, respectivamente (Tabela F.2, Apêndice F). Essa tendência foi verificada para o concelho de Arcos de Valdevez (84 % e 81 %), onde se localiza a amostra L_{AV} e para o concelho de Amares (amostra L_{CT}) onde houve uma quebra de cerca de 56 % da produção em 1997 para um ganho em 1998 de cerca de 8 %. No entanto, na Casa da Tapada (local da colheita de L_{CT}) as quebras foram de 82 % e 89 % nas vindimas de 1997 e 1998, respectivamente (Tabela F.1, Apêndice F). Na EVAG (L_{AV}), as vindimas de 1997 e 1998 apresentaram menos 91 % e 81 % da produção de 1996, respectivamente.

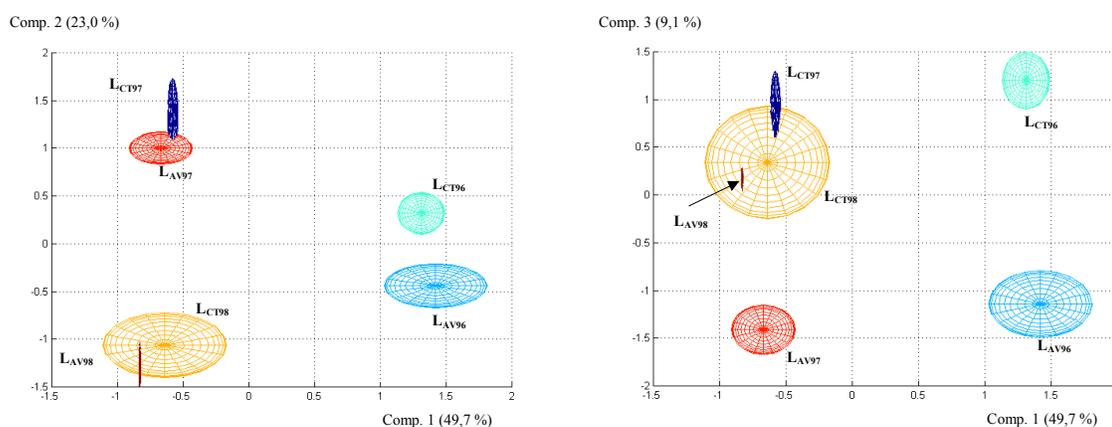


Figura 10.2 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para os compostos da fracção livre do aroma das uvas *Loureiro* nas vindimas de 1996, 1997 e 1998. As elipsóides representam os limites com 95 % de confiança ($n=3$).

Embora as uvas das duas amostras provenham de vinhas com diferentes porta-enxertos e estejam instaladas em diferentes locais, parece que estes factores não representam tanta influência na biossíntese de compostos aromáticos como os factores naturais; as práticas agrícolas, nomeadamente os tratamentos da vinha, correcção dos solos e o grau de maturação da uva têm também alguma influência, embora menos marcada, na diferenciação das amostras.

Pelo que foi exposto, parecem ser as condições climáticas as principais responsáveis pela variabilidade dos resultados para as três vindimas.

10.1.2.2 Fracção glicosilada

Os extractos da fracção glicosilada das uvas *Loureiro* permitiram a identificação e quantificação de 76 agliconas aromáticas, compreendendo 5 compostos em C₆, 14 álcoois, 7 álcoois monoterpénicos, 14 óxidos e dióis monoterpénicos, 14 norisoprenóides em C₁₃, 17 fenóis voláteis, 3 ácidos gordos voláteis, benzaldeído e benzotiazol. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do tempo de retenção com os de compostos de referência. Foi ainda quantificado 1 composto desconhecido, presumivelmente norisoprenóide em C₁₃, a partir do seu espectro de massas (ver Apêndice G).

Na Tabela 10.4 apresenta-se a concentração média (n=3) e o intervalo de confiança (95 %) de cada aglicona para as duas amostras da variedade *Loureiro*, L_{CT} e L_{AV}, no que se refere às três vindimas em estudo, 1996, 1997 e 1998; todos os teores estão expressos como equivalentes de 4-nonanol.

No que respeita à concentração total das agliconas aromáticas, verifica-se também um decréscimo, no caso das duas amostras, da vindima de 1996 para as vindimas de 1997 e de 1998. Estas duas últimas vindimas são muito semelhantes para as amostras L_{AV}, mas diferentes para as amostras L_{CT}, em que a vindima de 1997 apresenta cerca do dobro da concentração de 1998. No caso de L_{AV}, as vindimas de 1997 e 1998 apresentam cerca de 1/3 da concentração da vindima de 1996. A tendência observada é semelhante à descrita para a fracção livre do aroma das mesmas amostras.

A distribuição dos diversos grupos de compostos aromáticos seguiu a tendência observada para a concentração total, sendo semelhante para as duas amostras nas três vindimas estudadas (Figura 10.3). Os álcoois, contudo, mostraram-se muito mais abundantes na vindima de 1996 em relação às outras duas vindimas. Os norisoprenóides em C₁₃ e os fenóis voláteis também diminuíram da vindima de 1996 para as de 1997 e de 1998, mas de forma menos significativa. Registou-se ainda um decréscimo do teor em álcoois monoterpénicos para a vindima de 1998 no caso da amostra L_{CT} e para as vindimas de 1997 e 1998 no caso da amostra L_{AV}. O efeito foi mais notório para o linalol e o α -terpineol da amostra L_{CT} que, na vindima de 1998, apresentam cerca de 1/5 do teor apresentado em 1996.

Tabela 10.4 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fração glicosilada do aroma das uvas da casta *Loureiro* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

	IR	L _{CT}						L _{AV}							
		V ₉₆		V ₉₇		V ₉₈		V ₉₆		V ₉₇		V ₉₈			
		C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±											
Compostos em C₆															
(E)-2-hexenal	1219	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1
1-hexanol	1348	7,5	1,0	4,9	2,8	1,9	0,5	9,8	3,0	3,3	1,7	2,9	0,9	2,9	0,9
(Z)-3-hexeno-1-ol	1379	1,2	0,6	0,5	0,3	0,4	0,2	3,0	2,8	0,4	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1
(E)-2-hexeno-1-ol	1400	8,3	2,3	0,7	0,5	0,3	0,1	4,2	1,1	0,7	0,4	0,7	0,4	0,7	0,1
(Z)-2-hexeno-1-ol	1410	--	--	0,8	0,6	0,1	0,1	--	--	--	--	--	--	ref.	ref.
total		17,1		7,1		2,8		17,2		4,7		4,4		4,4	
Álcoois															
1-butanol	1140	2,0	1,3	1,1	0,5	1,0	0,4	4,1	3,4	0,7	0,5	1,6	0,4	1,6	0,4
2-metil-1-butanol	1204	a		0,3	0,2	0,4	0,2	a		0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
3-metil-1-butanol	1204	4,4	2,5	1,2	0,5	1,1	0,6	8,8	3,6	0,9	0,7	1,5	0,5	1,5	0,5
3-metil-3-buten-1-ol	1243	11,5	5,4	2,6	1,5	3,4	2,6	17,4	3,5	2,1	1,4	3,2	1,6	3,2	1,6
1-pentanol	1244	0,8	0,0	0,9	0,4	0,4	0,3	1,0	0,5	0,5	0,1	0,5	0,2	0,5	0,2
(Z)-2-penteno-1-ol	1316	--	--	ref.		ref.		--	--	ref.		ref.		ref.	
3-metil-2-buten-1-ol + 2-heptanol	1316	4,2	0,6	2,4	1,2	1,7	1,1	4,7	1,9	1,8	1,0	2,2	0,6	2,2	0,6
1-octeno-3-ol	1445	0,7	0,2	0,5	0,2	0,2	0,0	0,6	0,1	0,5	0,4	0,2	0,1	0,2	0,1
1-heptanol	1449	0,3	0,0	0,4	0,2	0,1	0,0	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0
1-octanol	1552	4,8	1,6	0,7	0,4	0,2	0,1	3,4	2,2	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
1-feniletanol	1809	3,2	0,7	1,2	0,5	0,7	0,4	3,4	0,4	0,8	0,3	0,8	0,3	0,8	0,3
álcool benzílico	1869	384,4	87,1	93,2	41,8	93,4	39,3	380,9	25,7	69,4	41,3	86,0	37,5	86,0	37,5
2-feniletanol	1908	179,3	38,6	48,6	24,1	58,1	21,6	237,3	22,4	44,7	30,8	57,8	25,6	57,8	25,6
total		595,5		153,1		160,7		661,9		122,4		154,5		154,5	
Álcoois monoterpênicos															
linalol	1541	194,8	13,4	145,9	64,4	35,2	9,0	126,0	12,4	67,8	33,1	61,2	13,4	61,2	13,4
4-terpinol	1597	0,3	0,1	1,0	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ho-trienol	1605	2,4	1,1	2,3	1,8	1,4	0,3	3,6	1,2	0,7	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5
α-terpinol	1691	31,0	2,1	48,2	24,3	7,7	2,3	13,5	1,8	10,9	7,0	8,0	1,3	8,0	1,3
citronelol	1760	0,1	0,0	0,2	0,2	0,1	0,0	0,2	0,1	ref.		0,1	0,1	0,1	0,1
nerol	1793	2,0	1,4	3,6	2,0	1,0	0,1	1,9	0,9	1,5	0,5	1,5	0,6	1,5	0,6

Tabela 10.4 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fração glicosilada do aroma das uvas da casta *Loureiro* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

IR	LCT			LAV							
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈					
	C/(µg/L) ±										
Álcoois monoterpênicos (cont.)											
geraniol	2,7	2,2	5,7	1,5	0,2	2,6	0,9	2,6	0,6	3,0	1,1
<i>total</i>	233,3		206,9	47,0		148,0		83,8		74,9	
Óxidos e dióis monoterpênicos											
óxido furânico de linalol, <i>trans</i> -	29,6	1,5	28,1	13,4	8,4	45,3	3,9	16,0	11,5	20,4	4,9
óxido furânico de linalol, <i>cis</i> -	1,6	0,4	2,9	1,2	0,9	3,4	0,6	1,5	1,0	2,5	0,5
óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> -	5,6	1,3	12,5	3,5	1,0	9,1	2,1	5,2	3,3	4,1	7,8
óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> -	0,8	0,4	1,9	0,5	0,4	1,5	0,8	0,9	0,7	1,0	0,3
<i>exp</i> -2-hidroxi-1,8-cineol	3,4	3,3	4,8	2,1	1,5	3,8	0,4	2,7	1,8	1,7	0,6
3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol	40,9	12,4	81,1	2,2	47,1	44,7	35,5	36,7	22,3	66,6	13,0
hidrato de linalol	8,2	2,0	5,9	1,9	2,3	7,8	1,2	1,9	1,2	2,9	0,7
3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol	12,3	2,2	20,7	4,5	8,7	11,0	1,5	7,5	3,3	5,1	10,6
hidrato de citronelol	<i>c</i>		0,1	0,0	0,2	<i>c</i>		<i>rest.</i>		0,1	0,1
8-hidroxi-6,7-dihidro-linalol	5,3	2,4	4,2	1,7	2,3	5,8	1,7	2,6	1,2	3,4	0,6
(<i>E</i>)-8-hidroxi-linalol	33,5	4,5	30,7	9,8	16,0	34,1	8,9	14,2	7,4	19,1	6,0
(<i>Z</i>)-8-hidroxi-linalol	15,3	1,6	15,9	7,8	12,0	26,6	5,8	9,4	5,0	13,8	2,4
ácido gerânico	14,4	4,0	4,9	1,8	2,6	13,5	2,4	3,1	0,2	2,6	0,5
<i>p</i> -1-menteno-7,8-diol	19,0	1,7	14,2	4,5	15,0	19,0	5,9	16,9	9,0	19,7	8,4
<i>total</i>	189,9		227,9	126,3		225,6		118,6		163,0	
Norisoprenóides em C₁₅											
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I	2,9	1,3	1,9	0,7	0,9	2,1	2,4	1,2	0,5	0,7	0,1
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II	4,9	5,7	3,0	1,0	1,5	4,0	3,4	1,9	1,3	1,3	0,4
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III	<i>d</i>		5,2	1,6	2,3	<i>d</i>		2,9	1,0	2,0	0,7
3-hidroxi-β-damascona	12,3	0,3	5,8	2,0	3,6	11,9	5,3	4,0	3,3	3,8	1,2
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV	<i>e</i>		0,5	0,2	0,4	<i>e</i>		<i>rest.</i>		<i>rest.</i>	
3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionona	1,7	1,3	4,3	1,6	1,3	3,8	0,7	1,4	2,4	0,9	0,4
<i>descarbinado C₁₅ (I)</i>	4,9	1,3	4,4	4,0	3,2	8,1	0,0	2,5	1,1	2,7	1,0
3-oxo-α-ionol	35,1	2,6	34,3	7,6	17,1	28,3	1,8	16,3	7,0	17,3	5,0
3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol	18,4	1,5	16,4	10,4	6,5	15,3	4,7	6,1	2,9	5,8	2,8

Tabela 10.4 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta *Loureiro* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

	IR	L _{CT}			L _{AV}								
		V ₉₆		V ₉₈	V ₉₆		V ₉₈						
		C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±							
Norisoprenóides em C₁₁ (cont.)													
4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol + 3-hidroxí-β-ionona (real)	2673	10,6	7,1	4,3	1,4	2,0	0,5	6,0	6,8	1,2	0,3	2,4	0,7
3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol	2702	14,8	10,9	5,2	3,0	3,1	0,7	8,4	4,4	3,0	2,0	2,5	0,8
3-oxo-α-retroionol	2735	1,9	2,6	1,1	0,9	0,5	0,2	1,3	0,8	0,5		0,4	0,3
3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol	2742	14,1	3,5	4,9	3,1	2,5	0,1	12,0	2,1	2,8	1,4	3,4	0,2
vomifolol	3139	51,6	24,3	40,0	27,8	29,6	17,4	45,4	23,5	16,0	12,4	28,1	7,5
total		173,2		131,3		74,5		146,6		59,8		71,3	
Fenóis voláteis													
salicilato de metilo	1770	0,2	0,2	1,4	1,1	0,5	0,3	1,0	0,6	3,8	2,5	0,7	0,4
guaiacol	1852	0,4	0,1	real.		0,2	0,4	0,2	0,1	real.		0,2	0,2
<i>o</i> -cresol	2005	<i>b</i>		real.		0,4	0,7	<i>b</i>		0,1	0,4	0,3	1,1
fenol	2006	1,5	0,4	1,6	0,6	1,4	0,7	1,9	0,1	0,8	0,1	1,2	0,8
<i>p</i> -cresol	2085	1,7	0,0	0,2	0,2	0,4	0,2	1,3	0,2	real.		0,6	1,7
<i>m</i> -cresol	2093	1,5	0,5	real.		0,3	0,0	0,9	0,4	real.		0,2	0,2
eugenol	2165	4,5	2,3	0,6	1,6	0,7	0,3	2,9	4,2	0,3	0,2	0,4	0,2
4-vinilguaiacol	2192	1,2	0,2	0,5		2,1	3,7	0,6	0,6	real.		1,4	1,8
4-vinilfenol	2409	2,0	0,9	--		0,5	0,2	0,9	1,3	--		0,3	0,2
vanilina	2560	0,7	0,5	--		real.		1,6	1,8	real.		--	--
vanilato de metilo	2601	6,0	1,1	1,7	1,2	0,5	0,3	1,8	0,9	0,8	0,4	1,0	0,0
acetovanilona	2635	15,1	1,1	6,7	2,7	3,6	0,8	12,1	0,8	4,3	1,7	4,0	0,5
3,4-dimetoxifenol	2759	1,8	3,2	--		1,0	0,6	1,8	9,5	real.		1,2	0,8
zingeron	2805	2,7	0,4	0,6	1,2	real.		3,2	2,0	real.		real.	
2-(4'-guaiactil)-etanol	2844	11,9	6,5	9,9	8,2	9,6	2,7	6,7	8,4	5,1	2,1	5,0	2,3
álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico	2879	3,7	4,8	1,7	1,0	2,8	0,2	2,3	1,7	2,5	1,4	2,2	1,0
3,4,5-trimetoxifenol	3060	10,6	21,6	2,8	1,5	4,1	1,0	17,3	9,0	5,3	3,0	4,0	1,1
total		65,5		27,7		28,1		56,5		23,0		22,7	
Ácidos gordos voláteis													
ácido hexanoico	1841	2,6	1,0	real.		0,7	0,2	2,2	1,5	1,0	1,5	0,5	0,9
ácido nonanoico	2169	1,0	0,6	real.		0,1	0,2	1,0	0,9	0,3	0,4	2,3	9,4

Tabela 10.4 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fração glicosilada do aroma das uvas da casta *Loureiro* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

IR	L _{CT}			L _{AV}								
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈						
	C/(µg/L) ±											
Ácidos gordos voláteis (cont.)												
ácido hexadecanóico	11,0	12,6	4,8	0,8	1,0	0,5	40,9	37,0	10,4	28,7	1,2	2,1
total	14,6		4,8		1,8		44,1		11,7		4,0	
Compostos carbonilados												
benzaldeído	3,0	0,8	1,1	3,2	0,3	0,1	3,3	0,2	0,3	0,1	0,3	0,0
total	3,0		1,1		0,3		3,3		0,3		0,3	
Diversos												
benzotiazol	1,8	1,1	1,9	0,9	<i>neg.</i>		2,9	2,5	3,3	3,2	<i>neg.</i>	
total	1,8		1,9		<i>neg.</i>		2,9		3,3		<i>neg.</i>	
Total	1294,0		761,8		441,5		1306,1		427,6		495,1	

IR, índice de retenção linear em coluna CP-Wax 52 CB (50 m x 0,25 mm; df = 0,2 µm)

neg., vestígios

--, não detectado nas condições de análise

a, co-eluído com 3-metil-1-butanol

b, co-eluído com fenol

c, co-eluído com 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol

d, co-eluído com 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II

e, co-eluído com 3-hidroxi-β-damascona

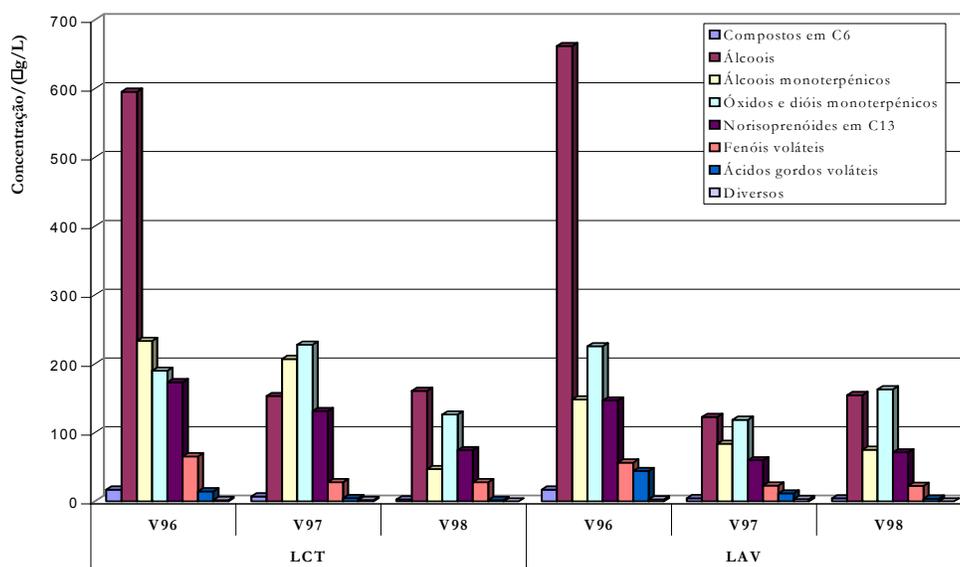


Figura 10.3 Teores, por grupos, em agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas da casta *Loureiro* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.

Como se pode verificar pela Tabela 10.5, os álcoois (20,1 % a 46,0 % – L_{CT}; 28,6 % a 50,7 % – L_{AV}), os compostos monoterpênicos (32,7 % a 57,1 % – L_{CT}; 28,6 % a 48,0 % – L_{AV}) e os norisoprenóides em C₁₃ (13,5 % a 17,2 % – L_{CT}; 11,2 % a 14,4 % – L_{AV}) são os grupos mais abundantes na fracção glicosilada. Os fenóis voláteis representam cerca de 5 % (3,6 % a 6,4 % – L_{CT}; 4,3 % a 5,4 % – L_{AV}) enquanto os compostos em C₆ e os ácidos gordos voláteis estão presentes em teores próximos de 1 %. O benzaldeído (compostos carbonilados) e o benzotiazol (diversos) aparecem em teores vestigiais, embora ainda não tenha sido provada a existência do primeiro como glicoconjugado.

O álcool benzílico e o 2-feniletanol são os álcoois mais abundantes da fracção glicosilada. Para a vindima de 1996, os seus teores são bastante superiores aos encontrados na fracção livre, sendo semelhantes aos referidos para uvas das castas *Muscat Ottonel* e *Riesling*, as mais ricas mencionadas por Günata *et al.* (1985a). Os teores encontrados para as vindimas de 1997 e 1998 são muito próximos dos da fracção livre correspondente. No entanto, nenhuma destas agliconas atinge concentrações capazes de influenciar o aroma dos vinhos, mesmo que totalmente libertadas da forma ligada (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991). O álcool benzílico foi sempre mais abundante que o 2-feniletanol.

Os teores totais de compostos monoterpênicos glicosilados são superiores aos publicados para a variedade *Chardonnay* (Sefton *et al.*, 1993); apresentam teores semelhantes aos referidos para

outras variedades não moscatel como a *Müller-Thurgau* e a *Gewürztraminer* (Bayonove *et al.*, 1995b; Nicolini *et al.*, 1996c), embora a variedade *Loureiro* contenha mais linalol e menos nerol e geraniol que esta última.

Tabela 10.5 Percentagem de cada grupo de agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade *Loureiro*, L_{CT} e L_{AV}, para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

	L _{CT}			L _{AV}		
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈
Compostos em C ₆	1,3	0,9	0,6	1,3	1,1	0,9
Álcoois	46,0	20,1	36,4	50,7	28,6	31,2
Álcoois monoterpénicos	18,0	27,2	10,6	11,3	19,6	15,1
Óxidos e dióis monoterpénicos	14,7	29,9	28,6	17,3	27,7	32,9
Norisoprenóides em C ₁₃	13,5	17,2	16,9	11,2	14,0	14,4
Fenóis voláteis	5,1	3,6	6,4	4,3	5,4	4,6
Ácidos gordos voláteis	1,1	0,6	0,4	3,4	2,7	0,8
Compostos carbonilados	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1
Diversos	0,1	0,3	0,0	0,2	0,8	0,0

No que respeita aos álcoois monoterpénicos, observa-se uma distribuição semelhante à da fracção livre do aroma excepto para o α -terpineol que é mais abundante na fracção glicosilada. O linalol apresenta concentrações ligeiramente inferiores às da fracção livre, embora nalguns casos os teores sejam superiores ao limiar de percepção. A variedade *Loureiro* possui assim uma reserva de linalol que pode ser explorado nos vinhos correspondentes.

Os óxidos monoterpénicos apresentam menor concentração na fracção glicosilada do que na fracção livre, embora o isómero *trans* do óxido furânico de linalol seja mais abundante. No entanto, os dióis monoterpénicos estão presentes em maiores concentrações na fracção glicosilada. Apesar de nenhum destes compostos atingir o seu limiar de percepção, podem originar, ao *pH* baixo dos vinhos correspondentes, compostos mais odoríferos como o óxido de rosa, o óxido de nerol, o Ho-trienol, etc. (ver ponto 3.5.2). Note-se ainda a predominância do isómero (*E*) do 8-hidroxlinalol sobre o isómero (*Z*), para as duas amostras e nas três vindimas, característica observada também na fracção livre. Para a variedade *Alvarinho*, ao contrário, o isómero (*Z*) é muito mais abundante que o (*E*).

Os teores encontrados para os norisoprenóides em C₁₃ (74,5 $\mu\text{g/L}$ a 173,2 $\mu\text{g/L}$ – L_{CT}, 59,8 $\mu\text{g/L}$ a 146,6 $\mu\text{g/L}$ – L_{AV}) são muito inferiores aos referidos por Sefton *et al.* (1993) para a casta *Chardonnay*, variedade caracterizada pela presença destes compostos, mas semelhantes aos

teores encontrados em uvas *Moscatel rosada* e *Muscat d’Alexandrie* (Belancic *et al.*, 1997) e mesmo superiores aos encontrados em vinhos *Muscat Ottonel*, *Gewürztraminer* e *Emir* (Bayonove *et al.*, 1995b; Cabaroglu *et al.*, 1997). Tal como referido anteriormente (ponto 3.5.3) estes norisoprenóides são capazes de originar nos vinhos, durante a conservação, compostos muito mais odoríferos como o β -damascenona, o 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno, os 3-oxo-megastigma-4,6,8-trienos, etc. (Winterhalter e Schreier, 1994; Winterhalter e Skouroumounis, 1997).

Finalmente, os fenóis voláteis são muito mais abundantes na fracção ligada, mas nenhum parece capaz de atingir o seu limiar de percepção. No entanto, não existem dados sobre qualquer sinergismo que nos permita concluir sobre a sua importância sensorial, particularmente nos vinhos, onde o 4-vinilfenol e o 4-vinilguaiacol são formados pelas leveduras.

Uma análise de componentes principais aplicada a todos os compostos da Tabela 10.4 com excepção do (*Z*)-2-penteno-1-ol, permitiu extrair 7 componentes que explicam 94,5 % da variância total inicial. As três primeiras têm em conta 81,4 % da variabilidade inicial das amostras.

A representação gráfica das três primeiras componentes (Figura 10.4) permite verificar que segundo a componente 1, que explica 51,8 % da variância total inicial, é possível distinguir a vindima de 1996 da de 1998 e ainda a amostra L_{CT} de 1997. As duas amostras de 1997, L_{AV} e L_{CT} , podem ser distinguidas pela componente 2 que explica 19,9 % da variância. Pode-se dizer ainda que, atendendo à componente 3, as duas amostras de 1996 são ligeiramente diferentes.

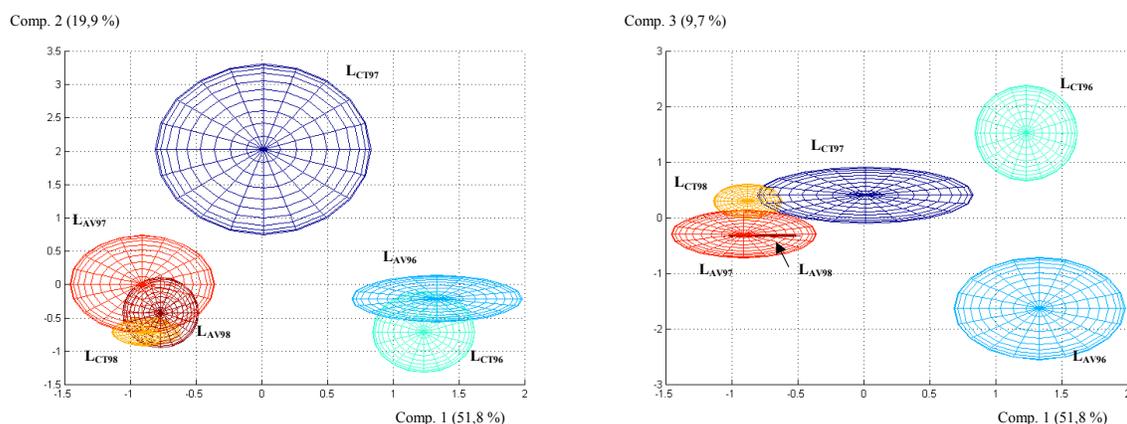


Figura 10.4 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para as agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas *Loureiro* nas vindimas de 1996, 1997 e 1998. As elipsóides representam os limites com 95 % de confiança ($n=3$).

A distribuição das amostras no sistema de eixos representado pelas três primeiras componentes principais é em todo semelhante à apresentada para os compostos aromáticos da fracção livre, embora a vindima de 1997 apresente comportamento algo diferente. De qualquer modo, as considerações apontadas no ponto 10.1.2.1, para explicar a distribuição das amostras com base nos compostos aromáticos da fracção livre, continuam a ser válidas para explicar também a das amostras através das agliconas aromáticas da sua fracção glicosilada.

10.2 Mostos e Vinhos

10.2.1 Características físico-químicas

As características dos mostos no que respeita ao pH , à acidez total e ao teor em açúcares totais encontram-se sumariadas na Tabela 10.6. Também se encontra tabelado o rendimento aproximado da extracção do mosto.

São de referir os baixos rendimentos obtidos, uma vez que a legislação permite que o volume de mosto por massa de uva atinja os 750 mL/kg (ver ponto 2.2).

Tabela 10.6 Características gerais dos mostos *Loureiro*

	L_{CT}	L_{AV}
pH	2,89	2,90
acidez total _(ácido tartárico) /(mg/L)	9,8	8,7
teor em açúcares/(g/L)	193,7	182,8
rendimento aproximado de obtenção de mosto/(mL/kg)	500	449

Na Tabela 10.7 encontram-se registados os valores médios de alguns parâmetros físico-químicos referentes à análise sumária dos vinhos V_2 , data da primeira prova organoléptica (8 meses de conservação). A caracterização mais detalhada encontra-se registada no Apêndice C.

Os vinhos obtidos cumprem, no que respeita aos parâmetros físico-químicos, a legislação em vigor para usufruírem de Denominação *Vinho Verde*. Refira-se no entanto que o vinho L_{CT} possui um teor alcoólico acima da média.

Tabela 10.7 Características físico-químicas dos vinhos *Loureiro* com 8 meses (V_2)

	L_{CT}	L_{AV}	L_{AVE}
título alcoométrico volúmico/(%)	11,3	10,2	10,2
açúcares redutores/(g/L)	2,3	1,1	1,3
acidez total _(ácido tartárico) /(g/L)	9,3	10,6	10,8
acidez volátil _(ácido acético) /(g/L)	0,39	0,33	0,33
<i>pH</i>	2,87	2,81	2,83

10.2.2 Caracterização aromática

10.2.2.1 Fracção livre

Na fracção livre dos mostos da variedade *Loureiro* foram identificados e quantificados 73 compostos aromáticos, incluindo 6 compostos em C_6 , 18 álcoois, 3 ésteres etílicos de ácidos gordos (em L_{CT} somente), 3 acetatos de álcoois superiores, 7 álcoois monoterpénicos (um deles tentativamente), 11 óxidos e dióis monoterpénicos, 3 norisoprenóides em C_{13} , 8 fenóis voláteis, 12 ácidos gordos voláteis e 2 compostos carbonilados. Foram ainda quantificados mais 2 compostos, embora não identificados, presumivelmente compostos em C_6 pela análise do seu espectro de massas (ver apêndice G).

Nos vinhos foram identificados e quantificados 119 compostos aromáticos, englobando 5 compostos em C_6 (um deles tentativamente), 24 álcoois (7 tentativamente), 9 ésteres etílicos de ácidos gordos (4 tentativamente), 10 ésteres etílicos de ácidos fixos (7 tentativamente), 7 acetatos de álcoois superiores (2 tentativamente), 8 álcoois monoterpénicos (1 tentativamente), 15 óxidos e dióis monoterpénicos (2 tentativamente), 12 norisoprenóides em C_{13} (2 tentativamente), 13 fenóis voláteis, 10 ácidos gordos voláteis, 4 compostos carbonilados (3 tentativamente) e ainda a pantolactona e a N-(2-feniletil)-acetamida, identificadas tentativamente a partir dos seus espectros de massas. Foi ainda quantificado 1 composto desconhecido, presumivelmente norisoprenóide em C_{13} , a partir do seu espectro de massas (ver Apêndice G), e 14 outros que não foi possível identificar e que se apelidou de compostos desconhecidos.

Na Tabela 10.8 estão registados os resultados obtidos para os mostos das amostras *Loureiro*, L_{CT} e L_{AV} , e correspondentes vinhos após 8 meses de conservação, V_2 . Também estão registadas as concentrações dos compostos aromáticos encontrados nos vinhos recolhidos no final da fermentação alcoólica (V_1) e nos vinhos com 20 meses de conservação (V_3) da amostra L_{AV} . É apresentada a concentração média ($n=3$) e o intervalo de confiança (95 %) para os compostos

identificados e para os compostos desconhecidos. É ainda referido o índice de retenção linear (coluna CP-Wax 52 CB) e o grau de certeza da sua identificação. A maioria dos compostos foi identificada com base no tempo de retenção e no espectro de massas de compostos de referência puros; os outros foram-no a partir de índices de retenção e/ou espectros de massas publicados. Todas as concentrações estão expressas como equivalentes de 4-nonanol.

Refira-se que 10 dos compostos quantificados nos mostos não estão presentes nos vinhos, pelo menos em concentrações que permitissem a sua identificação pelo método utilizado. São eles o hexanal, os compostos desconhecidos em C₆ (I) e (II), o (E)-2-hexenal, o 2-butoxietanol, o ácido gerânico, o eugenol, os ácidos heptanóico e nonanóico e o feniletanal.

Nos mostos foram também identificados 13 compostos aromáticos que não tinham sido detectados nas uvas, embora em teores insignificantes. São eles o 2-metil-1-propanol, o 1-heptanol, o mircenol, o 4-terpineol, o 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol, o (E)-8-hidroxilinalol, o (Z)-8-hidroxilinalol, o 4-etilfenol, o 4-vinilfenol e os ácidos acético, butanóico, isovalérico e pentanóico (ver Tabela 10.2 e Tabela 10.8). Por outro lado, o citronelol, o *o*-cresol, o *p*-cresol, o *m*-cresol, o vanilato de metilo e o benzotiazol apenas foram identificados nas uvas, mas também em teores vestigiais.

Compostos aromáticos nos sumos de uva, mostos e vinhos

Os procedimentos adoptados na obtenção dos mostos (ver subcapítulo 7) são muito menos favoráveis à extracção dos compostos aromáticos do que os utilizados em laboratório para preparar os sumos (ver ponto 8.2.4.2), já que há menor dilaceração das películas, ricas em compostos aromáticos, por um lado, e menores rendimentos na extracção do líquido, por outro. Conforme se pode observar na Tabela 10.1 e na Tabela 10.6, foram obtidos rendimentos médios de 720 mL/kg na extracção laboratorial dos sumos e de 475 mL/kg na preparação dos mostos.

Na Figura 10.5 são apresentadas sob a forma de histograma as concentrações dos diversos grupos de compostos aromáticos, nos sumos de uva e nos mostos, para as duas amostras *Loureiro*, L_{CT} e L_{AV}, constantes da Tabela 10.8. Os compostos em C₆ e os compostos diversos não são propositadamente apresentados já que no primeiro caso as concentrações são tão díspares que tornaria difícil a interpretação do gráfico e, no segundo, apenas foram detectados vestígios de benzotiazol nos sumos de uva.

Tabela 10.8 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Loureiro* para a vindima de 1998

IR	L _{CT}			L _{AV}			L _{AVE}		evidência
	M	V ₂	V ₃	M	V ₁	V ₂	V ₃	V ₂	
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±		C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±		C/(µg/L) ±	
Compostos em C₆									
hexanal	11,0	11,6	--	4,8	1,0	--	--	--	<i>a</i>
<i>decanhaido C₆ (I)*</i>	2,1	2,3	--	1,4	0,4	--	--	--	<i>c</i>
<i>decanhaido C₆ (II)*</i>	8,1	8,9	--	6,3	1,5	--	--	--	<i>c</i>
(E)-2-hexenal	231,4	199,0	--	227,7	54,0	--	--	--	<i>a</i>
1-hexanol	189,3	90,1	722,0	88,4	17,0	145,9	976,8	1035,8	240,9
(E)-3-hexeno-1-ol	--	--	166,0	--	--	56,9	182,7	193,9	42,8
(Z)-3-hexeno-1-ol	5,8	2,9	22,3	5,1	1,1	11,3	29,6	32,0	7,0
(E)-2-hexeno-1-ol	191,4	93,3	--	100,3	32,0	--	0,2	0,8	0,4
(Z)-2-hexeno-1-ol	1,4	0,7	1,9	0,9	0,2	0,8	2,0	2,3	0,8
total	640,5	912,2		434,9	1214,3		1191,3	1264,8	
Alcoois									
2-metil-3-buteno-2-ol	--	5,2	3,2	--	2,6	0,0	6,7	7,8	2,7
2-metil-1-propanol	3,5	2,3	991,3	2,1	0,6	535,3	775,1	932,7	280,2
1-butanol	0,5	0,4	23,2	0,7	0,3	14,0	18,3	20,9	13,7
1-penteno-3-ol	0,9	0,4	<i>ref.</i>	0,8	0,5	<i>ref.</i>	<i>ref.</i>	<i>ref.</i>	<i>a</i>
4-metil-2-pentanol	16,3	7,5	49,5	13,2	4,7	18,6	41,6	55,6	31,6
2-metil-1-butanol	8,0	8,5	**	5,0	1,6	**	**	**	**
3-metil-1-butanol	24,3	27,5	61467,3	14,8	3,2	28866,6	54741,1	64583,2	52900,9
3-metil-3-buteno-1-ol	0,2	0,1	4,1	0,3	0,1	4,3	3,6	2,4	1,1
1-pentanol	1,0	1,2	5,2	0,8	0,2	3,2	6,5	13,4	16,7
2-metil-1-pentanol	--	0,3	0,5	--	?	?	0,6	0,3	0,6
4-metil-1-pentanol	--	22,6	4,9	--	26,8	6,8	24,3	29,6	14,6
(Z)-2-penteno-1-ol	1,6	1,8	0,7	1,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3
3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol	0,4	0,2	2,3	0,3	0,1	0,9	2,8	3,8	2,9
3-metil-1-pentanol	--	76,8	7,3	--	65,5	16,5	54,5	75,1	38,8
3-etoxi-1-propanol	--	44,8	1,5	--	66,5	41,6	58,2	56,8	41,7
2-butoxietanol	0,1	0,1	--	0,2	0,0	--	--	--	--
1-octeno-3-ol	1,5	0,5	0,9	1,6	0,1	1,1	1,0	1,1	0,3

Tabela 10.8 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Loureiro* para a vindima de 1998

IR	L _{CT}			L _{AV}			L _{AVE}			evidência			
	M		V ₂	M		V ₂	M		V ₂				
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±					
Alcoois (cont.)													
1449	0,2	0,1	17,9	2,3	16,4	3,3	14,7	0,9	16,6	3,4	15,1	3,2	a
1541	--	--	0,8	0,3	1,0	1,3	1,0	0,3	1,1	2,7	1,3	0,1	b,c
1552	0,2	0,1	7,4	1,5	9,5	0,6	13,5	3,1	10,8	2,0	12,8	3,2	a
1709	--	--	145,2	6,8	103,4	67,2	79,8	11,8	84,5	55,5	81,3	23,6	b,c
1869	3,1	0,8	15,5	1,7	5,2	1,2	18,2	8,3	16,2	9,6	91,8	20,4	a
1908	34,4	2,1	37117,9	18486,1	28196,3	21202,6	23561,6	3908,8	31281,4	14343,7	25619,4	4977,5	a
2141	med.	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	a
3008	--	--	138,9	51,4	127,1	65,8	152,1	30,8	222,6	157,7	123,5	81,2	b,c
total	96,2		100137,8		88472,2		79575,5		97416,3		80030,5		
Ésteres etílicos de ácidos gordos													
1032	--	--	99,6	8,1	167,7	15,9	141,7	4,7	146,3	55,3	151,7	25,4	a
1049	--	--	5,6	1,9	--	--	3,2	1,4	8,8	1,4	4,2	0,2	b,c
1066	--	--	12,4	5,1	2,4	0,3	8,5	2,2	22,2	1,1	10,4	4,7	b,c
1234	0,2	0,1	312,7	12,1	465,1	46,0	422,8	51,1	336,7	44,1	391,5	65,3	a
1434	0,3	0,3	468,9	22,8	482,1	30,3	545,5	48,3	437,1	153,5	509,8	134,3	a
1636	0,1	0,1	124,2	5,7	151,0	25,3	107,1	16,8	76,4	38,1	113,2	26,7	a
1688	--	--	65,5	0,7	55,6	11,4	52,7	8,5	36,1	18,2	49,8	12,5	c
1782	--	--	5,3	1,4	1,3	0,4	2,0	0,6	4,0	1,3	2,3	1,0	b,c
1855	--	--	2,5	1,7	7,1	3,3	3,8	1,8	?	?	4,5	0,6	a
total	0,6		1096,7		1332,3		1287,3		1067,6		1237,4		
Ésteres etílicos de ácidos fixos													
1267	--	--	8,9	3,0	--	--	7,1	1,6	37,9	30,1	10,5	4,3	b,c
1338	--	--	456,8	51,0	266,3	146,9	472,3	103,5	463,8	246,8	485,6	76,2	a
1512	--	--	29,4	2,6	40,3	22,7	36,2	4,2	43,1	28,7	37,6	17,2	b,c
1574	--	--	1,7	0,1	--	--	1,7	0,2	5,3	1,9	1,7	0,1	c
1618	--	--	2,0	0,6	0,4	0,3	2,2	0,5	6,7	2,2	1,9	0,9	c
1672	--	--	1192,6	27,5	41,0	5,6	896,4	7,1	3760,0	1227,6	948,4	134,0	a
1774	--	--	6,4	0,7	0,5	0,2	6,2	0,2	13,1	1,4	6,2	1,3	c

Tabela 10.8 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Loureiro* para a vindima de 1998

IR	L _{CT}			L _{AV}			L _{AVE}		evidência
	M	V ₂	V ₃	M	V ₁	V ₂	V ₃	V ₂	
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	
Ésteres etílicos de ácidos fixos (cont.)									
2037	--	2351,7 275,4	--	--	164,7 52,6	2477,7 292,6	11363,6 5670,8	2767,3 412,9	<i>c</i>
2351	--	32,2 10,8	--	--	--	43,2 10,4	590,3 1357,0	50,9 11,4	<i>c</i>
2377	--	3941,4 712,0	--	452,8 131,7	3473,8 325,2	8905,7 7612,2	3973,1 1361,7	3973,1 1361,7	<i>a</i>
<i>total</i>	0,0	8023,1	0,0	966,0	7416,8	25189,5	8283,2	8283,2	
Acetatos de álcoois superiores									
1009	--	6,2 4,7	--	32,0 17,5	11,3 6,6	2,6 1,8	8,2 3,1	8,2 3,1	<i>a</i>
1071	0,3 0,2	2,6 1,5	0,2 0,2	2,3 0,5	<i>rest.</i>	--	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	<i>a</i>
1125	0,7 0,3	209,0 24,6	0,1 0,1	1041,4 89,3	331,3 16,4	63,5 4,6	331,8 32,0	331,8 32,0	<i>a</i>
1272	0,2 0,1	23,2 0,8	--	181,4 7,3	47,1 1,4	2,4 1,9	42,8 4,0	42,8 4,0	<i>a</i>
1307	--	1,8 0,8	--	8,9 0,8	2,7 0,7	--	2,9 0,5	2,9 0,5	<i>c</i>
1810	--	145,0 12,0	--	249,9 7,8	93,2 8,5	16,1 0,3	92,8 6,4	92,8 6,4	<i>a</i>
3369	--	25,0 3,9	--	75,1 8,0	6,1 1,4	--	6,7 0,8	6,7 0,8	<i>c</i>
<i>total</i>	1,2	412,8	0,3	1591,0	491,7	84,6	485,2	485,2	
Álcoois monoterpênicos									
1533	0,6 0,1	4,7 2,3	0,2 0,2	3,9 2,1	8,0 5,6	17,9 1,9	12,5 10,9	12,5 10,9	<i>c</i>
1541	112,8 7,3	58,1 2,5	65,2 8,4	143,2 11,6	68,6 5,3	2,0 0,8	67,6 5,2	67,6 5,2	<i>a</i>
1597	0,1 0,0	1,3 0,3	0,3 0,1	1,0 0,4	1,0 0,1	1,4 0,5	1,5 0,3	1,5 0,3	<i>a</i>
1605	6,9 1,4	50,6 9,8	4,4 1,2	31,0 8,0	102,0 24,7	80,2 43,7	97,7 11,6	97,7 11,6	<i>a</i>
1691	1,9 0,1	77,0 3,3	1,2 0,3	21,2 3,7	111,6 11,5	66,0 18,3	110,4 20,7	110,4 20,7	<i>a</i>
1760	--	2,1 0,5	--	7,2 1,7	2,6 0,4	<i>rest.</i>	2,0 0,4	2,0 0,4	<i>a</i>
1793	0,2 0,0	3,3 3,6	0,1 0,3	2,6 1,4	3,1 1,3	<i>rest.</i>	4,1 1,1	4,1 1,1	<i>a</i>
1847	0,8 0,1	11,1 21,1	0,8 0,1	3,2 1,8	?	?	?	?	<i>a</i>
<i>total</i>	123,3	208,2	72,2	213,3	296,9	167,5	295,8	295,8	
Óxidos e dióis monoterpênicos									
1436	4,0 0,9	17,4 2,8	1,9 0,2	13,7 2,4	29,1 3,3	81,6 18,4	32,8 3,2	32,8 3,2	<i>a</i>
1464	2,2 0,4	5,9 0,4	1,2 0,2	3,2 0,9	11,5 0,1	33,1 9,6	12,2 2,0	12,2 2,0	<i>a</i>
1467	--	11,8 0,6	--	9,1 2,7	16,3 0,6	38,0 9,9	16,4 2,1	16,4 2,1	<i>c</i>
1732	49,4 7,2	62,7 15,2	34,7 5,7	92,5 20,0	73,3 7,8	93,3 48,9	81,1 21,9	81,1 21,9	<i>a</i>

Tabela 10.8 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Loureiro* para a vindima de 1998

IR	L _{CT}			L _{AV}			L _{AVE}			evidência				
	M	V ₂		M	V ₁	V ₂	M	V ₂	V ₃					
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±		C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±					
Oxidos e dióis monoterpênicos (cont.)														
1756	11,7	1,1	11,0	7,1	0,8	16,6	3,2	17,9	2,8	15,6	9,7	19,5	5,5	a
1857	1,8	0,7	0,9	1,5	0,4	2,0	0,9	0,9	0,5	2,1	2,2	1,4	0,3	a
1935	52,4	23,9	186,4	30,6	5,6	223,4	48,4	297,7	32,4	210,1	135,1	324,4	73,5	a
1967	--	--	29,9	--	--	3,0	1,6	47,6	5,3	63,9	21,7	56,2	14,5	a
2087	--	--	4,4	--	--	--	--	11,0	3,5	53,6	41,8	11,9	2,0	c
2121	25,8	11,1	28,9	7,1	1,1	58,7	12,9	64,4	7,2	55,1	25,0	81,6	14,4	a
2196	--	--	1,0	--	--	--	--	1,0	0,2	3,1	1,5	0,9	0,0	a
2197	0,1	0,1	0,8	0,2	0,3	0,7	0,8	1,1	0,6	1,0	0,7	1,2	1,1	a
2265	rest.	rest.	?	rest.	rest.	?	?	?	?	rest.	rest.	?	?	a
2302	0,1	0,1	1,1	0,2	0,1	0,5	1,3	2,0	0,4	2,0	2,0	6,4	1,9	a
2342	0,1	0,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	a
2517	--	--	1,0	--	--	rest.	rest.	1,4	0,6	rest.	rest.	2,4	0,4	a
total	147,6		363,2	84,3		423,4		575,2		652,5		648,4		
Norisoprenóides em C₅														
1524	--	--	rest.	--	--	--	--	1,4	0,7	4,0	0,2	2,3	1,0	a
1527	--	--	rest.	--	--	--	--	0,8	0,3	2,5	0,4	1,0	0,4	a
1741	--	--	--	--	--	rest.	rest.	rest.	rest.	0,8	0,2	rest.	rest.	c
1816	--	--	1,1	--	--	4,3	0,7	1,3	0,3	0,7	0,1	1,7	0,5	b,c
2529	--	--	rest.	--	--	1,0	0,8	rest.	rest.	rest.	rest.	2,7	1,5	a
2553	--	--	--	--	--	--	--	rest.	rest.	--	--	1,5	0,5	a
2568	--	--	1,9	--	--	--	--	4,4	0,9	4,7	1,4	5,4	1,8	a
2628	0,2	0,1	9,8	rest.	rest.	4,4	2,1	7,6	1,5	7,2	3,7	10,8	3,8	a
2654	--	--	0,5	--	--	0,3	0,2	0,6	0,3	--	--	5,3	2,8	a
2675	0,3	0,1	--	0,2	0,7	--	--	--	--	--	--	--	--	a
2702	--	--	rest.	--	--	0,7	0,5	0,5	0,0	1,9	1,4	0,7	0,5	a
2721	0,4	0,2	--	0,5	0,0	0,7	0,4	--	--	rest.	rest.	rest.	rest.	a
2742	--	--	--	--	--	--	--	rest.	rest.	--	--	2,2	0,2	a

Tabela 10.8 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Loureiro* para a vindima de 1998

IR	L _{CT}			L _{AV}			L _{AVE}		
	M	V ₂	V ₃	M	V ₁	V ₂	V ₃	V ₂	evidência
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	
Norisoprenóides em C₁₃ (cont.)									
vomifolol	--	1,4 0,6	2,0 1,1	--	2,0 1,1	2,4 0,3	2,4 1,0	3,7 1,1	<i>a</i>
<i>total</i>	0,9	14,7	13,4	0,7		19,0	24,2	37,3	
Fenóis voláteis									
salicilato de metilo	0,1 0,1	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	0,1 0,3	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	0,5 0,4	<i>a</i>
guaiaacol	--	1,5 2,1	<i>rest.</i>	--	<i>rest.</i>	1,2 1,5	2,8 2,4	2,5 1,8	<i>a</i>
fenol	1,4 0,1	2,1 1,1	1,1 0,3	1,5 0,4	1,1 0,3	1,6 0,5	1,4 1,4	2,7 1,8	<i>a</i>
eugenol	<i>rest.</i>	--	--	--	--	--	--	--	<i>a</i>
4-etilfenol	0,9 0,2	0,9 0,6	1,5 0,6	0,8 0,1	1,5 0,6	0,5 0,3	1,5 1,6	1,1 0,6	<i>a</i>
4-vinilguaiaacol	--	21,2 6,7	89,3 12,0	--	89,3 12,0	24,5 1,3	21,1 9,3	45,3 6,9	<i>a</i>
4-vinilfenol	0,3 0,2	<i>rest.</i>	50,3 7,4	0,3 0,1	50,3 7,4	<i>rest.</i>	?	<i>rest.</i>	<i>a</i>
vanilina	0,3 0,0	0,9 2,6	--	0,4 0,0	--	--	2,9 0,7	<i>rest.</i>	<i>a</i>
vanilato de metilo	--	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	--	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	1,0 3,5	<i>a</i>
acetovanilona	0,1 0,0	9,8 2,1	8,9 2,3	--	8,9 2,3	10,8 1,7	14,4 7,5	13,8 3,4	<i>a</i>
3,4-dimetoxifenol	--	--	--	--	--	--	<i>rest.</i>	0,9 0,4	<i>a</i>
2-(4'-guaiaaci)-ctanol	2,2 1,1	2,4 1,6	6,1 1,9	0,7 0,5	6,1 1,9	6,7 2,5	8,2 6,1	14,5 2,7	<i>a</i>
álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico	--	3,9 1,2	4,3 0,5	--	4,3 0,5	5,1 1,8	6,4 3,0	8,9 1,4	<i>a</i>
3,4,5-trimetoxifenol	--	0,6 0,3	1,2 0,3	--	1,2 0,3	2,6 1,2	1,6 1,7	6,1 2,6	<i>a</i>
<i>total</i>	5,3	43,3	162,7	3,8		53,0	60,3	97,3	
Ácidos gordos voláteis									
ácido acético	1,4 0,2	12,8 8,4	16,0 7,6	1,0 0,4	16,0 7,6	9,4 4,2	19,5 13,8	11,8 4,0	<i>a</i>
ácido isobutírico	--	58,6 6,3	59,2 27,7	--	59,2 27,7	52,1 7,6	54,4 39,0	53,4 11,2	<i>a</i>
ácido butanóico	0,2 0,1	103,0 8,5	133,1 71,0	0,2 0,2	133,1 71,0	125,3 20,1	138,3 97,4	125,1 23,5	<i>a</i>
ácido isovalérico	1,5 0,3	191,3 34,2	121,4 57,9	0,3 0,0	121,4 57,9	137,9 11,2	117,4 69,2	153,0 44,6	<i>a</i>
ácido pentanóico	0,5 0,2	--	--	0,3 0,1	--	--	--	--	<i>a</i>
ácido hexanóico	10,5 1,3	2320,5 197,6	2995,1 501,1	7,7 1,4	2995,1 501,1	3045,0 497,4	3716,8 1630,1	3152,5 984,7	<i>a</i>
ácido heptanóico	0,6 0,2	--	--	0,5 0,2	--	--	--	--	<i>a</i>
ácido (E)-2-hexenóico	6,3 4,3	16,8 1,9	21,2 2,7	1,9 1,0	21,2 2,7	23,0 5,9	24,0 8,6	25,4 4,2	<i>a</i>
ácido octanóico	2,5 0,3	2668,4 156,0	3501,4 29,4	1,8 0,9	3501,4 29,4	3565,4 264,1	2902,4 298,9	3449,4 314,6	<i>a</i>

Tabela 10.8 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Loureiro* para a vindima de 1998

IR	LCT			LAV			LAVE								
	M	V ₂		M	V ₁	V ₂	M	V ₃	V ₂						
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±		C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±						
Ácidos gordos voláteis (cont.)															
2169	2,8	1,0	--	2,6	0,5	--	--	--	--	<i>a</i>					
2269	0,8	0,2	1288,8	0,5	0,2	1451,7	288,8	1418,4	111,5	1080,9	339,8	1290,7	159,0	<i>a</i>	
2481	0,9	0,4	9,5	0,3	0,4	2,0	17,6	2,8	12,6	3,9	4,8	3,5	10,6	1,7	<i>a</i>
2903	1,2	1,0	<i>rest.</i>	1,9	0,8	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	<i>rest.</i>	<i>a</i>
<i>total</i>	29,2		6669,7	19,1		8316,7		8389,1		8058,3			8271,9		
Compostos carbonilados															
1386	--	--	--	--	1,3	0,2	1,5	0,1	1,0	0,4	1,5	0,2	1,5	0,2	<i>b,c</i>
1460	--	--	0,5	0,0	--	--	--	0,3	0,3	122	0,8	0,2	0,8	0,2	<i>c</i>
1517	4,3	1,6	7,0	0,6	4,3	1,5	7,4	1,9	7,1	0,7	8,9	5,8	7,9	0,4	<i>a</i>
1640	0,1	0,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	<i>a</i>
1703	--	--	26,2	3,4	--	25,5	4,6	25,7	8,7	28,7	17,7	25,2	2,2	2,2	<i>c</i>
<i>total</i>	4,4		33,7	4,3		34,2		34,6		43,8			35,4		
Diversos															
2026	--	--	3,4	2,6	--	3,0	0,8	6,9	2,0	10,5	9,5	6,6	2,8	2,8	<i>c</i>
2575	--	--	171,7	3,4	--	91,4	24,1	89,5	6,5	92,4	46,3	97,0	20,8	20,8	<i>c</i>
<i>total</i>	0,0		175,1	0,0		94,4		96,4		102,9			103,6		
Compostos desconhecidos															
desconhecido 1	--	--	5,0	0,8	--	7,2	3,3	5,2	0,8	6,7	4,6	6,0	3,7	3,7	
desconhecido 2	--	--	49,4	2,3	--	13,3	2,7	41,7	3,4	57,7	25,1	42,4	4,5	4,5	
desconhecido 3	--	--	20,9	1,1	--	6,9	1,3	15,1	2,4	18,0	7,4	15,0	3,4	3,4	
desconhecido 4	--	--	11,8	0,9	--	26,8	5,8	13,8	0,7	11,2	3,3	15,4	4,1	4,1	
desconhecido 5	--	--	240,7	16,0	--	773,5	287,7	132,1	5,8	81,2	46,6	135,8	28,7	28,7	
desconhecido 6	--	--	236,8	13,8	--	46,6	108,1	68,0	8,9	73,0	47,6	70,2	16,5	16,5	
desconhecido 7	--	--	4,4	1,5	--	5,2	1,8	4,7	0,4	7,0	1,2	6,4	0,6	0,6	
desconhecido 8	--	--	12,1	2,0	--	13,9	1,1	14,3	2,2	13,9	4,1	13,9	2,4	2,4	
desconhecido 9	--	--	98,2	27,5	--	156,2	58,5	112,9	42,7	118,9	50,6	101,4	27,4	27,4	
desconhecido 10	--	--	377,7	44,3	--	28,1	7,0	313,7	56,1	359,6	93,6	315,5	19,5	19,5	
desconhecido 11	--	--	370,0	96,5	--	92,3	42,4	343,3	82,0	224,7	64,0	359,0	48,9	48,9	

Tabela 10.8 (*continuação*) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Loureiro* para a vindima de 1998

	IR	L _{CT}			L _{AV}			L _{AVE}	
		M	V ₂	V ₃	M	V ₁	V ₂	V ₃	V ₂
		C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±						
Compostos desconhecidos (cont.)									
desconhecido 12	2352	--	363,5 41,7	390,7 153,3	--	378,6 31,5	224,7 41,5	365,4 89,4	
desconhecido 13	2362	--	3,9 2,8	0,3 0,1	--	1,6 0,4	1,8 0,8	9,6 1,7	
desconhecido 14	2602	--	9,8 4,5	4,5 2,5	--	15,3 5,0	27,3 18,1	18,5 2,8	
<i>total</i>		<i>0,0</i>	<i>1804,2</i>	<i>1565,5</i>	<i>0,0</i>	<i>1460,3</i>	<i>1225,7</i>	<i>1474,5</i>	
Total		1049,2	119894,7	104399,4	676,8	100887,1	135559,2	102265,3	
Total - (2-metil-1-butanol+3-metil-1-butanol+2-feniletanol)		982,5	21309,5	17667,6	643,8	22584,4	39694,6	23745,0	

IR, índice de retenção linear em coluna CP-Wax 52 CB (50 m x 0,25 mm; df = 0,2 µm)

ng/L, vestígios

--, não detectado nas condições de análise

?, impossível quantificar devido a co-eluição com outro composto/impureza

a, identificação por comparação com tempo de retenção e espectro de massas de composto de referência

b, identificação por comparação com índices de retenção publicados na literatura

c, identificação por comparação com espectros de massas publicados na literatura

*, suposição a partir do espectro de massas

**, co-eluído com 3-metil-1-butanol

Assim, é possível constatar que as duas amostras da variedade *Loureiro* apresentam menores teores de compostos aromáticos nos mostos do que nos sumos de uva correspondentes, sendo mais notório no caso da amostra L_{AV} . Há no entanto duas exceções, os óxidos e dióis monoterpénicos e os ácidos gordos voláteis, que são mais abundantes nos mostos do que nos sumos para ambas as amostras. Este comportamento foi também verificado para as amostras da variedade *Alvarinho* (ponto 11.2.2.1), pelo que se pode colocar a hipótese de existir nos sumos maior quantidade de compostos que interferem no processo de adsorção na resina XAD-2.

Enquanto que para os norisoprenóides em C_{13} , os fenóis voláteis, os ácidos gordos voláteis e os compostos carbonilados as diferenças entre sumos de uva e mostos, em percentagem, são sensivelmente semelhantes, para os álcoois (70 % – L_{AV} ; 49 % – L_{CT}), os álcoois monoterpénicos (41 % – L_{AV} ; 5 % – L_{CT}) e para os óxidos e dióis monoterpénicos (21 % – L_{AV} ; 54 % – L_{CT}) as diferenças são acentuadas. Este comportamento das duas amostras pode ser atribuído, principalmente, aos teores de 2-feniletanol, de linalol e de 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol.

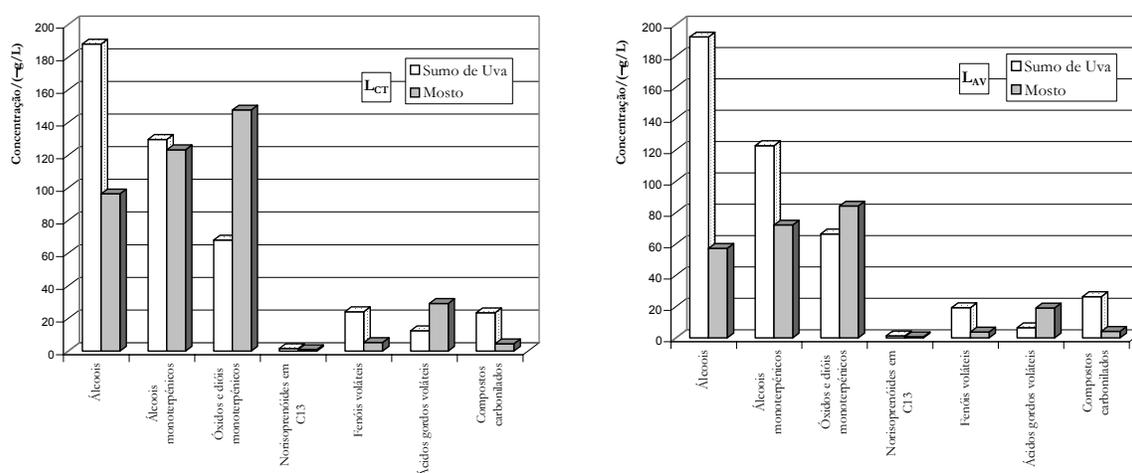


Figura 10.5 Concentração de cada grupo de compostos aromáticos nos sumos de uva e nos mostos das amostras de *Loureiro*, L_{CT} e L_{AV} .

Individualmente, os compostos seguem a tendência do grupo onde foram classificados, havendo contudo algumas exceções. O 2-metil-1-propanol, o 4-metil-2-pentanol, o 2-metil-1-butanol, o 3-metil-1-butanol, o 1-heptanol, o mircenol, o 4-terpineol, o Ho-trienol, o 4-etilfenol, o 4-vinilfenol, o 2-(4'-guaiacil)-etanol e o benzaldeído são mais abundantes nos mostos, enquanto o ácido gerânico e o ácido hexadecanóico estão presentes em concentrações um pouco mais elevadas nos sumos de uva.

Os compostos que apresentaram maior diferença de concentração, dos sumos de uva para os mostos, são álcool benzílico (74,6/3,1 $\mu\text{g/L}$ – L_{CT} ; 79,1/2,5 $\mu\text{g/L}$ – L_{AV}), a vanilina (14,4/0,3 $\mu\text{g/L}$ – L_{CT} ; 9,4/0,4 $\mu\text{g/L}$ – L_{AV}) e o feniletanal (21,6/0,1 $\mu\text{g/L}$ – L_{CT} ; 24,8/0,0 $\mu\text{g/L}$ – L_{AV}). Por outro lado, os que sofreram maior aumento percentual foram o Ho-trienol (0,5/6,9 $\mu\text{g/L}$ – L_{CT} ; 0,4/4,4 $\mu\text{g/L}$ – L_{AV}), o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol (5,4/52,4 $\mu\text{g/L}$ – L_{CT} ; 4,8/30,6 $\mu\text{g/L}$ – L_{AV}) e o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol (5,0/25,8 $\mu\text{g/L}$ – L_{CT} ; 3,8/7,1 $\mu\text{g/L}$ – L_{AV}).

Na Tabela 10.8 pode-se verificar que os compostos em C_6 são sempre muito mais abundantes nos sumos de uva obtidos laboratorialmente do que nos mostos extraídos na adegas, principalmente os aldeídos, hexanal e (*E*)-2-hexenal, e em muito menor extensão os compostos desconhecidos em C_6 (*I*) e (*II*). Em contrapartida, o 1-hexanol e o (*E*)-2-hexeno-1-ol abundam mais nos mostos.

O tratamento aplicado às uvas para obtenção dos sumos e dos mostos permite explicar as diferenças encontradas para os aldeídos em C_6 . No primeiro caso houve dilaceração completa das películas ricas em ácidos gordos polinsaturados, precursores destes compostos, enquanto no caso da obtenção dos mostos a dilaceração foi ligeira. Por outro lado, a aplicação de SO_2 aquando da obtenção dos mostos impediu, em parte, a actuação das enzimas responsáveis pela formação destes compostos. O facto dos mostos terem sido congelados apenas ao fim de algumas horas após a sua obtenção permitiu também que parte dos aldeídos em C_6 fosse reduzida aos álcoois correspondentes (Cordonnier, 1989); além disso, as temperaturas de manipulação dos mostos, antes da congelação, foram superiores às usadas no processo de extracção dos sumos, o que favorece a velocidade das reacções de redução dos aldeídos.

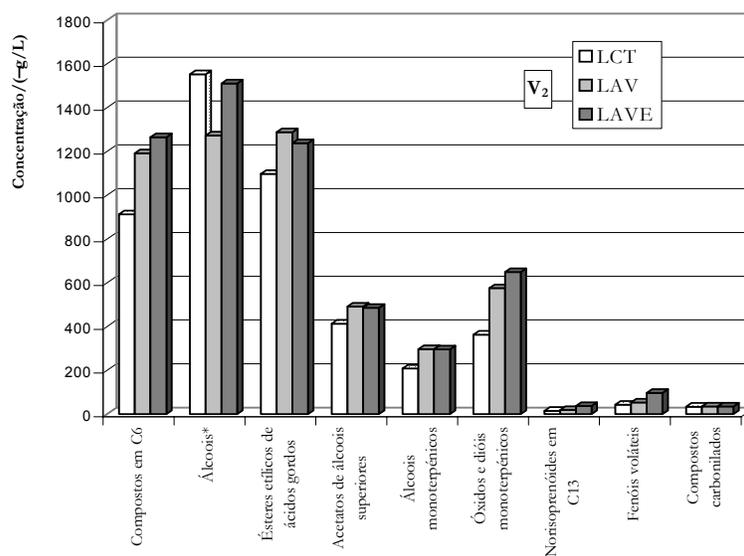
Nenhum dos aldeídos em C_6 foi detectado nos vinhos já que a actividade álcool-desidrogenase da levedura catalisa a sua redução em álcoois em C_6 . Assim, verifica-se um aumento substancial do (*E*)-3-hexeno-1-ol e principalmente do 1-hexanol do mosto para o vinho. Por outro lado, o (*E*)-2-hexeno-1-ol quase desapareceu. A concentração total deste grupo de compostos aumentou do mosto para o vinho.

A Tabela 10.8 permite ainda constatar que, para a amostra L_{AV} , os compostos de origem varietal como os monoterpenos e os norisoprenóides em C_{13} são mais abundantes nos vinhos recolhidos no final da fermentação alcoólica do que nos mostos correspondentes. Em geral, todos os compostos vêm a sua concentração incrementada, com especial destaque para o linalol, o Ho-trienol, o α -terpineol, o citronelol, o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol, o 3,7-dimetilocta-1,7-

-dieno-3,6-diol, a β -damascenona, a 3-hidroxi- β -damascona e o 3-oxo- α -ionol. O aumento da concentração destes aromas varietais pode ser explicado, por um lado, pela hidrólise ácida e/ou enzimática dos precursores glicosilados e, por outro, pelos rearranjos químicos ao pH ácido do mosto/vinho sofridos por alguns compostos presentes na forma livre e/ou na forma glicosilada (ver pontos 3.5.2 e 3.5.3).

Compostos aromáticos dos vinhos com 8 meses

Na Figura 10.6 está representada a concentração total de cada grupo de compostos aromáticos das amostras L_{CT} , L_{AV} e L_{AVE} para os vinhos com 8 meses de conservação. Não são apresentadas as concentrações dos ésteres etílicos de ácidos fixos nem dos ácidos gordos voláteis, por uma questão de simplificação na leitura do gráfico; além disso, a concentração dos álcoois não inclui a contribuição do 2-metil-1-butanol, do 3-metil-1-butanol e do 2-feniletanol, já que apresentam teores bastante superiores aos dos outros compostos, o que poderia mascarar a interpretação dos resultados.



(* excepto 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol e 2-feniletanol)

Figura 10.6 Concentração de cada grupo de compostos aromáticos nos vinhos L_{CT} , L_{AV} e L_{AVE} da casta *Loureiro* com 8 meses de conservação (V_2).

Pode observar-se que os vinhos V_2 da amostra L_{CT} são ligeiramente mais pobres que os da amostra L_{AV} em quase todos os grupos excepto no que se refere aos álcoois. No entanto, as diferenças não são significativas.

Os teores de álcoois superiores encontrados nos vinhos *Loureiro*, inferiores a 300 mg/L, parecem influenciar positivamente o seu aroma (Rapp e Mandery, 1986; Rapp e Versini, 1995). No entanto, as concentrações totais dos álcoois devem ser tomadas com cautela já que, pelo método utilizado, o erro associado à quantificação dos mais abundantes, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol e 2-feniletanol, é elevado. Além disso, o método usado também não é o mais adequado à quantificação dos álcoois de cadeia mais curta, ou seja, mais polares. Para uma análise quantitativa seria aconselhável efectuar o seu doseamento directamente a partir do vinho.

Dos ésteres, somente o hexanoato de etilo parece estar acima do limiar de percepção (ver tabela Tabela 3.10) embora o octanoato de etilo também esteja próximo.

O linalol está presente em concentrações (58,1 µg/L – L_{CT}; 68,6 µg/L – L_{AV}) que podem contribuir para o aroma dos vinhos da variedade *Loureiro* já que o seu limiar de percepção olfativo é de 50 µg/L a 100 µg/L (ver Tabela 3.2). Principalmente para a amostra L_{AV}, o Ho-trienol (102 µg/L) e o α-terpineol (111,6 µg/L) também estão presentes em concentrações próximas dos seus limiares de percepção que são de 110 µg/L e 110 µg/L a 400 µg/L, respectivamente (Simpson, 1978b e 1979b; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000). No entanto, o conhecido efeito sinérgico de alguns terpenóis (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975) talvez possa também ser aplicado a esta mistura, permitindo que atinja o limiar de percepção olfativo. Dos norisoprenóides em C₁₃, a β-damascenona apresenta teores acima do seu limiar de percepção, 45 ng/L segundo Ribéreau-Gayon *et al.* (2000), pelo que deve contribuir para as notas de flores e fruto tropical destes vinhos.

Apesar do vinho L_{AVE} ter sofrido uma enzimagem no final da fermentação alcoólica com a finalidade de aumentar o seu conteúdo em aromas varietais, não se observaram efeitos significativos em relação ao testemunho, L_{AV}. Mesmo assim, parece ser ligeiramente mais rico em óxidos e dióis monoterpénicos (cerca de 11 %), em norisoprenóides em C₁₃ (49,5 %), e em fenóis voláteis (45,4 %), como se pode observar na Tabela 10.8. Individualmente, os incrementos de concentração dos compostos destes grupos foram pequenos, excepto o (Z)-8-hidroxilinalol (2,0/6,4 µg/L), o 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol (0,6/5,3 µg/L), o 3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol (*vest.*/2,2 µg/L) e o 2-(4'-guaiacil)-etanol (6,7/14,5 µg/L).

Na fracção glicosilada, contudo, como se pode constatar na Tabela 10.9, não houve decréscimo do teor das agliconas correspondentes. O *pH* baixo (2,81 para V₂-L_{AV}), a temperatura pouco favorável à actuação das enzimas (18 °C) e principalmente a possível presença de gluconolactona (não doseada) podem ser a explicação para o facto do ensaio não ter fornecido os resultados

teoricamente esperados (ver ponto 3.6.4). Apesar de tudo, o aumento da concentração do 4-vinilguaiaicol, de 24,5 µg/L para 45,3 µg/L, parece indicar que houve actuação da actividade esterase do preparado enzimático comercial (Dugelay *et al.*, 1993a e 1993b). Por outro lado, o facto do álcool benzílico ter sofrido um aumento significativo de concentração do vinho testemunho para o enzimado, de 18,2 µg/L para 91,8 µg/L, parece indicar actuação das enzimas. Os resultados da análise sensorial também mostraram que o vinho enzimado foi mais apreciado que o seu testemunho, principalmente na segunda prova.

É importante salientar que, ao contrário do que referem vários autores (Baumes *et al.*, 1986; Chatonnet *et al.*, 1993; Dubois, 1994a) para vinhos brancos, verificou-se que nos da variedade *Loureiro* o 4-vinilguaiaicol é mais abundante que o 4-vinilfenol, parecendo indicar assim que a concentração de ácido ferúlico nas uvas é superior à de ácido *p*-cumárico, precursores dos referidos fenóis voláteis. De qualquer modo, importa referir que se considerou um factor de resposta unitário do detector para ambos os compostos; além disso, em V_2 e V_3 o 4-vinilfenol co-elui com succinato de monoetilo, pelo que apenas se podem considerar com segurança as concentrações obtidas para V_1 . Estes resultados contrariam no entanto as observações de Guedes-de-Pinho (1994) que refere, para vinhos *Loureiro*, a predominância do 4-vinilfenol. Este autor apenas encontrou domínio do 4-vinilguaiaicol em vinhos elaborados com uvas *Gewürztraminer* e de alguns híbridos produtores directos. Apesar disso, neste trabalho, a variedade *Alvarinho* (ver Tabela 11.8) mostrou comportamento idêntico ao da casta *Loureiro*.

Evolução dos compostos aromáticos durante a conservação do vinho L_{AV}

Na Figura 10.7 apresenta-se a evolução da concentração total de cada grupo de compostos aromáticos durante a conservação do vinho correspondente à amostra L_{AV} . São apresentados os valores encontrados no final da fermentação alcoólica (V_1), com 8 meses (V_2) e com 20 meses de conservação (V_3). Da mesma forma que na figura anterior, não se mostram os teores em ésteres etílicos de ácidos fixos e em ácidos gordos voláteis, por apresentarem concentrações muito superiores às dos outros grupos. Além disso, os álcoois não englobam os teores de 2-metil-1-butanol, de 3-metil-1-butanol e de 2-feniletanol, pelos mesmos motivos. Também não está representado o grupo dos compostos desconhecidos por ser constituído por elementos de vários grupos.

Pode assim constatar-se que durante a conservação dos vinhos *Loureiro*, a evolução dos compostos aromáticos da fracção livre decorreu conforme as considerações apontadas no ponto 3.5 e no ponto 3.6.5 do capítulo Introdução.

Os compostos em C_6 , os álcoois e os ácidos gordos voláteis são mais ou menos estáveis durante a conservação dos vinhos. As flutuações observadas na Figura 10.7 podem ser atribuídas principalmente aos erros associados à quantificação dos compostos.

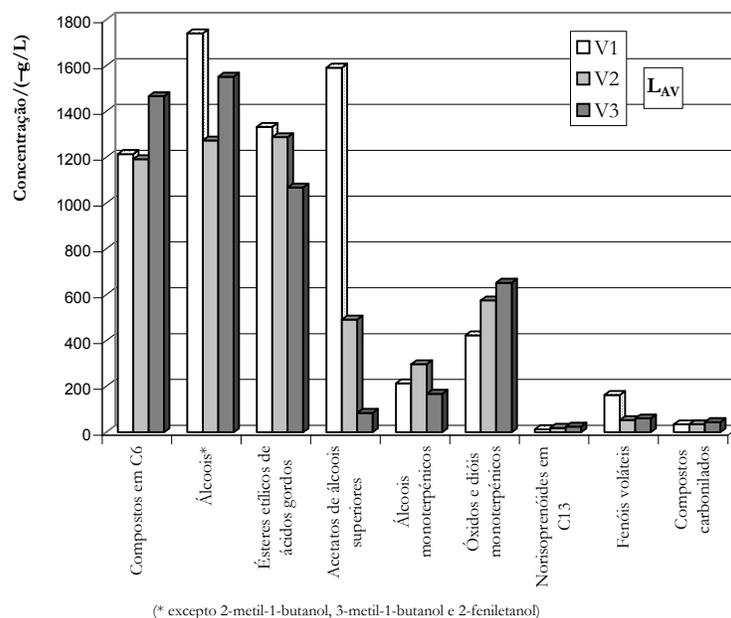


Figura 10.7 Evolução da concentração dos compostos aromáticos no vinho L_{AV} , do final da fermentação (V_1) para 8 meses (V_2) e 20 meses (V_3) de conservação.

A concentração de ésteres etílicos de ácidos fixos sofre um aumento significativo durante os 20 meses de conservação, derivado da sua esterificação química, mais pronunciado no caso do succinato de monoetilo, succinato de dietilo e do malato de dietilo. Por outro lado, enquanto os ésteres etílicos de ácidos gordos diminuem de forma progressiva e lenta ao longo da conservação do vinho, o teor em acetatos de álcoois superiores, pelo contrário, diminui de forma drástica. Deste modo, enquanto o vinho V_3 (ao fim de 20 meses de conservação) ainda possui cerca de 80 % do teor em ésteres etílicos presentes no final da fermentação, contém apenas 5 % da concentração em acetatos de álcoois superiores. O vinho V_2 apresenta 97 % da concentração de ésteres etílicos de ácidos gordos e 30 % da de acetatos de álcoois superiores, relativamente a V_1 . Refira-se que, contrariamente aos outros ésteres, os teores do 2-metilbutanoato de etilo, do 3-metilbutanoato de etilo e do benzoacetato de etilo aumentam com o tempo de conservação.

No que respeita aos compostos monoterpênicos, 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 α -terpineol, de Ho-trienol, de hidrato de linalol e de óxidos furânicos de linalol (ver ponto 3.5.2). Depois, entre V_2 e V_3 , estes efeitos continuam, mas a libertação dos álcoois monoterpênicos já não compensa o seu rearranjo, pelo que a sua concentração diminui. A diminuição das formas mais oxigenadas (devido ao seu rearranjo em formas mais polares ou mais complexas não analisadas nas nossas condições) é ainda compensada pela sua formação, havendo tendência para a sua estabilização.

O teor em álcoois terpênicos do vinho V_3 , apesar de inferior ao do vinho V_1 , é ainda superior ao encontrado no mosto correspondente, principalmente devido aos teores de mircenol, Ho-trienol e α -terpineol. Individualmente, o teor em linalol decresce sempre durante a conservação, tendo o vinho V_2 uma concentração semelhante à do mosto, enquanto o vinho V_3 apenas contém vestígios. O Ho-trienol e o α -terpineol apresentam comportamento diferente do linalol, verificando-se para ambos um aumento de V_1 para V_2 , diminuindo depois o seu teor em V_3 ; neste último estágio são os álcoois monoterpênicos mais abundantes. O teor em mircenol aumentou sempre durante a conservação do vinho L_{AV} , enquanto o do citronelol (ausente no mosto) diminuiu sempre.

Os óxidos terpênicos aumentam de uma maneira geral durante a conservação dos vinhos *Loureiro*, sendo o incremento mais acentuado no caso dos óxidos furânicos de linalol e do óxido de nerol, este último não detectado no mosto; os óxidos pirânicos de linalol apresentam teores mais constantes entre V_1 e V_3 . Os dienodíóis I e II (*i.e.* 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol e 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol), apesar de apresentarem maiores concentrações nos vinhos do que nos mostos, pouco evoluem durante a conservação do vinho L_{AV} ; parece, no entanto, que têm um máximo para o vinho V_2 . Os hidratos de linalol e de terpina, ausentes nos mostos pelo menos em teores detectáveis, aumentam sempre durante os 20 meses de conservação.

De uma maneira geral, o teor de todos os compostos norisoprenóides em C_{13} aumenta durante a conservação do vinho, com excepção da β -damascenona. Estes compostos, conforme referido no ponto 3.2.5.4, encontram-se quase exclusivamente sob a forma de precursores glicosilados, susceptíveis de serem hidrolisados durante os processos de vinificação e conservação do vinho. No entanto, esta hipótese não pôde ser totalmente esclarecida uma vez que se verificou que o teor destes compostos na forma glicosilada é maior no vinho V_2 do que no mosto (ver Tabela 10.9). Por outro lado, o aparecimento de compostos deste grupo que não haviam sido detectados nas fracções livre e glicosilada do sumo de uva, do mosto e do vinho V_1 , como os vitispiranos, parece

indicar a ocorrência de rearranjos dos compostos norisoprénicos precursores durante a conservação do vinho (ver ponto 3.5.3). Também o 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno (TDN) e a β -damascenona apenas foram detectados nos vinhos, indicando a sua proveniência a partir de precursores norisoprenóides em C_{13} . Esta última, apesar de diminuir constantemente durante a conservação do vinho L_{AV} , está sempre presente acima do seu limiar de percepção olfativo (ver Tabela 3.6, ponto 3.2.4).

Para os fenóis voláteis verificou-se um decréscimo da sua concentração de V_1 para V_2 , tendo aumentado depois muito ligeiramente para V_3 . 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. Os dois vinilfenóis, formados pelas leveduras durante a fermentação alcoólica são depois convertidos, entre outros, em 4-(1-etoxietil)-fenol e 4-(1-etoxietil)-guaiacol, durante a conservação dos vinhos (Dugelay *et al.*, 1995). Os etoxietilfenóis não foram, no entanto, pesquisados.

10.2.2.2 *Fracção glicosilada*

Na fracção glicosilada do aroma dos mostos correspondentes às amostras L_{CT} e L_{AV} da variedade *Loureiro*, foram identificadas e quantificadas 78 agliconas aromáticas, entre as quais 6 compostos em C_6 , 14 álcoois, 7 álcoois monoterpénicos, 14 óxidos e dióis monoterpénicos, 15 norisoprenóides em C_{13} , 17 fenóis voláteis, 4 ácidos gordos voláteis e ainda benzaldeído. Todos os compostos foram identificados por comparação do espectro de massas e do tempo de retenção com os de substâncias de referência. Foi ainda quantificado um composto desconhecido, classificado como norisoprenóide em C_{13} , a partir do seu espectro de massas (ver Apêndice G). Destes, houve dois compostos presentes em teores vestigiais nas uvas e que não foram detectados nos mostos, o (*Z*)-2-penteno-1-ol e o ácido nonanóico. Pelo contrário, o hexanal, a 3-hidroxi-5,6-epoxi- β -ionona e os ácidos acético e pentanóico estão presentes nos mostos em teores vestigiais e não tinham sido detectados nas uvas.

No vinho da amostra L_{AV} , com 8 meses de conservação, foram identificadas e quantificadas 75 agliconas aromáticas, as mesmas do mosto correspondente, excepto o (*E*)-2-hexenal, a 3-hidroxi- β -ionona, o vanilato de metilo, a acetovanilona e o ácido pentanóico; por outro lado, foram detectados o (*Z*)-2-hexeno-1-ol, o 4-terpineol e o ácido butanóico, em teores vestigiais, e ainda o ácido octanóico, que estavam ausentes no mosto. No vinho enzimado homólogo, foram identificados os mesmos compostos que no vinho testemunho e ainda o (*Z*)-2-penteno-1-ol e o vanilato de metilo, embora em teores vestigiais.

Na Tabela 10.9 estão registados os resultados obtidos para os mostos das duas amostras da variedade *Loureiro*, L_{CT} e L_{AV} , bem como para os vinhos da amostra L_{AV} com 8 meses de conservação (V_2), enzimado e testemunho. É apresentada a concentração média ($n=3$) e o intervalo de confiança (95 %) para todos os compostos quantificados, estando todos os valores expressos como equivalentes de 4-nonanol.

Nos histogramas da Figura 10.8 representam-se os teores dos diversos grupos de agliconas aromáticas, nas uvas e nos correspondentes mostos, para as duas amostras da variedade *Loureiro*. Tal como para a fracção livre do aroma (ponto 10.2.2.1), a metodologia utilizada na extracção dos compostos aromáticos da uva acarretou uma maior concentração nos sumos do que nos mostos. A tendência foi a mesma para os grupos e para os compostos aromáticos individualmente.

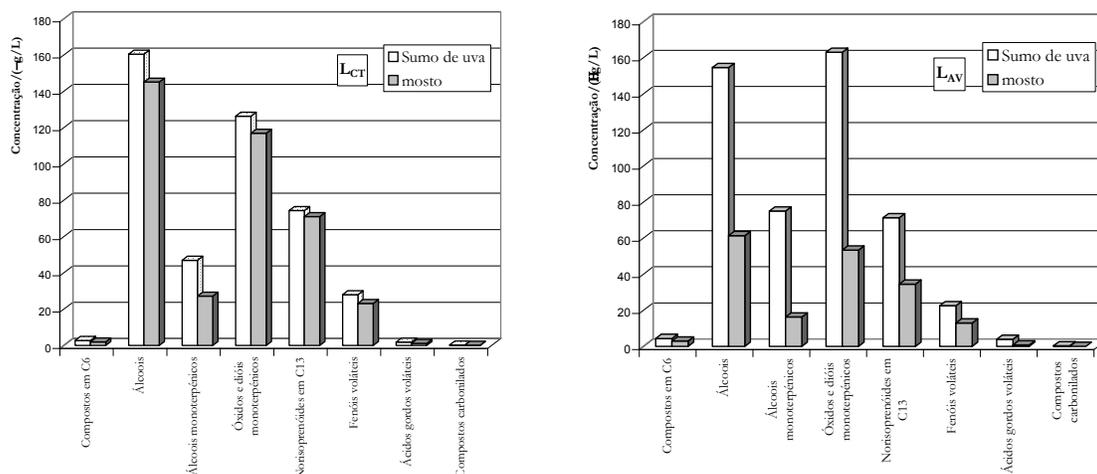


Figura 10.8 Concentração dos diferentes grupos de agliconas aromáticas da fracção glicosilada dos sumos de uva e dos mostos das amostras L_{CT} e L_{AV} .

A Figura 10.8 e a Tabela 10.9 permitem constatar que a amostra L_{CT} apresenta menores diferenças que a amostra L_{AV} , no que respeita às concentrações globais dos diferentes grupos de agliconas da fracção glicosilada do aroma. Este comportamento, idêntico ao verificado para a fracção livre (ver ponto 10.2.2.1), pode ser atribuído em parte, ao maior rendimento de obtenção de mosto para a amostra L_{CT} (ver Tabela 10.6) e também a alguns erros associados à determinação da concentração dos compostos pelo método utilizado.

Tabela 10.9 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fracção glicosilada do aroma dos mostos (M) e dos vinhos com 8 meses de conservação (V₂) da casta *Loureiro*, para a vindima de 1998

IR	L _{CT}		L _{AV}				L _{AVE}		
	M		M		V ₂		V ₂		
	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	
Compostos em C₆									
hexanal	1089	rest.	rest.		rest.		0,1	0,1	
(E)-2-hexenal	1219	--	0,1	0,3	--		--		
1-hexanol	1348	1,5	1,4	1,8	1,4	10,0	2,1	12,1	2,4
(Z)-3-hexeno-1-ol	1379	0,2	0,2	0,3	0,2	1,2	0,3	1,1	0,4
(E)-2-hexeno-1-ol	1400	0,3	0,3	0,9	0,7	1,9	0,5	1,9	0,3
(Z)-2-hexeno-1-ol	1410	rest.		--		rest.		rest.	
total		2,0		3,1		13,1		15,2	
Álcoois									
2-metil-1-propanol	1082	--		0,1	0,0	2,2	1,2	1,8	1,2
1-butanol	1140	--		0,5	0,1	0,9	0,4	1,0	0,6
2-metil-1-butanol	1204	0,1	0,5	0,3	0,4	5,4	2,1	6,6	3,0
3-metil-1-butanol	1204	0,6	1,7	1,0	0,8	28,3	17,6	27,3	9,4
3-metil-3-buteno-1-ol	1243	0,4	1,6	0,6	0,1	2,3	0,9	2,6	1,9
1-pentanol	1244	0,2	0,5	0,2	0,2	0,9	0,3	1,0	0,3
(Z)-2-penteno-1-ol	1316	--		--		--		rest.	
3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol	1316	0,5	0,9	0,6	0,2	1,8	0,5	2,0	0,9
1-octeno-3-ol	1445	0,2	0,1	0,1	0,1	0,6	0,4	0,7	0,1
1-heptanol	1449	0,1	0,1	0,1	0,0	0,5	0,1	0,6	0,6
1-octanol	1552	0,2	0,1	0,1	0,1	0,8	0,3	0,8	0,3
1-feniletanol	1809	0,6	0,6	0,4	0,1	2,0	0,7	2,3	1,2
álcool benzílico	1869	97,5	84,5	36,2	13,8	190,1	43,6	210,8	83,7
2-feniletanol	1908	44,8	37,4	21,2	6,7	133,6	13,1	118,8	34,7
total		145,2		61,4		369,4		376,3	
Álcoois monoterpênicos									
linalol	1541	17,1	14,6	11,1	9,9	0,7	0,1	0,5	0,1
4-terpineol	1597	0,1	0,0	--		rest.		rest.	
Ho-trienol	1605	1,1	0,9	0,5	0,2	4,7	1,0	5,1	1,0
α-terpineol	1691	5,2	1,7	2,3	1,5	15,1	2,5	17,3	3,8
citronelol	1760	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
nerol	1793	1,5	1,6	0,7	0,3	3,9	0,5	4,1	1,2
geraniol	1847	2,2	2,1	1,6	0,5	4,1	0,4	4,0	0,9
total		27,4		16,3		28,6		31,1	
Óxidos e dióis monoterpênicos									
óxido furânico de linalol, <i>trans</i> -	1436	12,1	7,0	6,3	4,6	56,7	8,9	62,4	11,9
óxido furânico de linalol, <i>cis</i> -	1464	1,6	1,2	1,0	0,8	7,7	1,3	8,5	1,6
óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> -	1732	4,1	3,9	2,0	0,6	14,5	2,1	17,0	4,3
óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> -	1756	0,6	0,6	0,3	0,1	2,4	0,6	2,8	0,7
<i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol	1857	1,3	1,1	0,7	0,2	3,6	0,9	2,8	1,5
3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol	1935	38,3	43,2	19,3	6,0	11,4	1,9	19,6	7,3
hidrato de linalol	1967	4,5	4,2	1,6	0,4	8,1	0,9	10,5	2,9
3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol	2121	15,5	15,0	3,4	0,4	22,3	1,9	24,3	5,1
hidrato de citronelol	2196	0,2	0,1	rest.		1,0	0,0	1,2	0,7
8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol	2197	1,8	1,7	1,0	0,2	5,6	1,2	6,6	1,4
(E)-8-hidroxlinalol	2265	17,6	14,9	6,2	1,3	28,7	1,7	30,2	6,1
(Z)-8-hidroxlinalol	2302	10,6	10,0	6,6	1,5	17,2	2,3	17,2	6,3
ácido gerânico	2342	1,6	1,6	0,8	0,3	4,5	0,9	4,9	1,4

Tabela 10.9 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fracção glicosilada do aroma dos mostos (M) e dos vinhos com 8 meses de conservação (V₂) da casta *Loureiro*, para a vindima de 1998

	IR	L _{CT}		L _{AV}				L _{AVE}	
		M		M		V ₂		V ₂	
		C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±
Óxidos e dióis monoterpénicos (cont.)									
<i>p</i> -1-menteno-7,8-diol	2517	7,0	5,6	4,3	1,8	13,1	1,0	11,5	6,6
total		116,8		53,5		196,8		219,5	
Norisoprenóides em C₁₃									
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I	2428	0,8	0,5	0,4	0,2	1,0	0,5	1,1	0,8
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II	2463	1,1	2,3	0,6	0,1	3,8	1,3	3,1	0,3
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III	2466	2,1	1,8	1,1	0,5	6,8	1,2	6,1	0,7
3-hidroxi-β-damascona	2529	5,1	3,0	2,7	0,2	14,3	1,5	17,0	2,6
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV	2533	0,3	0,3	rest.		1,0	0,4	1,0	0,6
3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionona	2553	3,1	2,7	0,8	0,2	8,8	1,8	9,2	2,0
desconhecido C ₁₃ (I)	2568	2,6	2,4	1,2	0,1	5,0	0,5	4,4	1,5
3-oxo-α-ionol	2628	20,1	17,2	10,5	2,3	48,1	4,9	50,5	12,2
3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol	2654	7,1	6,6	2,7	0,7	21,7	1,5	24,3	7,5
4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol	2673	3,5*	3,2	1,8*	0,5	9,0	0,4	10,3	0,9
3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol	2702	2,6	1,3	0,8	0,0	7,9	2,2	7,0	2,4
3-hidroxi-5,6-epoxi-β-ionona	2721	rest.		0,3	0,0	1,0	0,1	1,0	0,5
3-oxo-α-retroionol	2735	0,4	0,3	0,2	0,0	1,1	0,4	1,4	0,4
3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol	2742	2,3	1,8	1,3	0,4	7,1	0,7	8,2	2,8
vomifoliol	3139	19,9	15,4	10,2	4,5	34,3	8,2	28,7	14,6
total		71,0		34,6		170,9		173,3	
Fenóis voláteis									
salicilato de metilo	1770	0,3	0,3	0,2	0,1	2,3	0,7	3,0	1,6
guaiacol	1852	0,1	0,0	rest.		0,7	0,1	0,5	0,2
<i>o</i> -cresol	2005	0,3	0,3	0,3	1,6	0,6	0,4	1,0	0,6
fenol	2006	0,9	0,8	0,4	0,1	1,1	0,3	0,6	0,3
<i>p</i> -cresol	2085	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,1	0,5	0,1
<i>m</i> -cresol	2093	0,2	0,0	0,1	0,2	0,3	0,2	0,4	0,2
eugenol	2165	0,4	0,4	0,3	0,0	1,7	0,6	1,7	0,4
4-vinilguaiacol	2192	0,9	0,7	0,6	0,3	6,3	3,6	6,5	3,7
4-vinilfenol	2409	0,6	0,4	0,3	0,1	rest.		rest.	
vanilina	2560	0,4	0,4	0,4	0,3	rest.		--	
vanilato de metilo	2601	0,5	0,3	0,3	0,1	--		--	
acetovanilona	2635	5,4	3,4	2,9	0,3	--		--	
3,4-dimetoxifenol	2759	0,6	0,5	0,4	0,3	0,8	0,2	0,5	0,4
zingeron	2805	0,3	0,4	0,2	0,1	rest.		rest.	
2-(4'-guaiacil)-etanol	2844	4,6	3,0	0,9	0,3	3,5	0,5	2,6	1,1
álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico	2879	3,7	2,9	2,3	0,9	3,0	1,5	2,5	0,9
3,4,5-trimetoxifenol	3060	4,0	1,5	3,4	2,2	5,5	1,0	5,4	1,1
total		23,3		13,1		26,4		25,2	
Ácidos gordos voláteis									
ácido acético	1453	0,1	0,0	0,3	0,6	3,5	3,1	7,5	5,6
ácido butanóico	1626	--		--		0,5	0,1	0,4	0,1
ácido pentanóico	1744	0,1	0,2	rest.		--		--	
ácido hexanóico	1841	1,0	1,4	0,5	0,3	10,5	2,7	9,3	1,9
ácido octanóico	2057	--		--		11,6	1,3	8,1	1,5
ácido hexadecanóico	2903	--		rest.		rest.		2,6	3,1
total		1,2		0,8		26,1		27,9	

Tabela 10.9 (*continuação*) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fracção glicosilada do aroma dos mostos (M) e dos vinhos com 8 meses de conservação (V₂) da casta *Loureiro*, para a vindima de 1998

IR	L _{CT}		L _{AV}				L _{AVE}		
	M		M		V ₂		V ₂		
	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	
Compostos carbonilados									
benzaldeído	1517	0,2	0,2	0,1	0,0	0,9	0,3	0,6	0,1
<i>total</i>		0,2		0,1		0,9		0,6	
Total		387,1		182,9		832,2		869,1	

IR, índice de retenção linear em coluna CP-Wax 52 CB (50 m x 0,25 mm; df = 0,2 µm); *vest.*, vestígios; -, não detectado nas condições de análise; *, co-eluído com vestígios de 3-hidroxi-β-ionona

As diferenças encontradas para as concentrações nos sumos de uva e nos mostos, em percentagem foram: compostos em C₆ (29 % – L_{CT}; 32 % – L_{AV}), álcoois (10 % – L_{CT}; 60 % – L_{AV}), álcoois monoterpénicos (42 % – L_{CT}; 78 % – L_{AV}), óxidos e dióis monoterpénicos (7 % – L_{CT}; 67 % – L_{AV}), norisoprenóides em C₁₃ (4 % – L_{CT}; 52 % – L_{AV}), fenóis voláteis (17 % – L_{CT}; 42 % – L_{AV}), ácidos gordos voláteis (39 % – L_{CT}; 78 % – L_{AV}). Individualmente, e regra geral, as agliconas aromáticas experimentaram reduções da mesma ordem de grandeza do grupo a que pertencem.

No que respeita aos vinhos com 8 meses de conservação (V₂), os resultados encontrados são surpreendentes já que as agliconas aromáticas são mais abundantes no vinho do que no mosto correspondente (Figura 10.9). Com excepção dos álcoois monoterpénicos, os teores encontrados foram mesmo superiores aos determinados nos sumos de uva das mesmas amostras. Somente para o linalol e o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol se observou um decréscimo da concentração do mosto para o vinho.

Uma vez que os glicosídeos têm origem varietal, poder-se-ia tentar explicar o sucedido se a técnica analítica usada (ver ponto 8.2.4.4) não eliminasse os possíveis restos de compostos aromáticos provenientes da fracção livre do aroma. No entanto, uma vez que os norisoprenóides em C₁₃ se revelaram mais abundantes no vinho V₂ do que no sumo de uva e no mosto, e sabendo também que eles praticamente só existem sob a forma de glicosídeos (ver ponto 3.2.4), essa hipótese tem que ser posta de parte. Uma outra hipótese tem em conta a existência de precursores glicosilados ligados a outras moléculas, açúcares ou não. Essas moléculas complexas seriam hidrolisadas somente durante a fermentação alcoólica e a conservação do vinho, naturalmente ao pH ácido do meio e/ou por acção de enzimas específicas, libertando os precursores susceptíveis de ser hidrolisados pelas actividades enzimáticas do preparado utilizado no trabalho.

Para a variedade *Alvarinho* foi encontrado um comportamento muito semelhante (ver ponto 11.2.2.2).

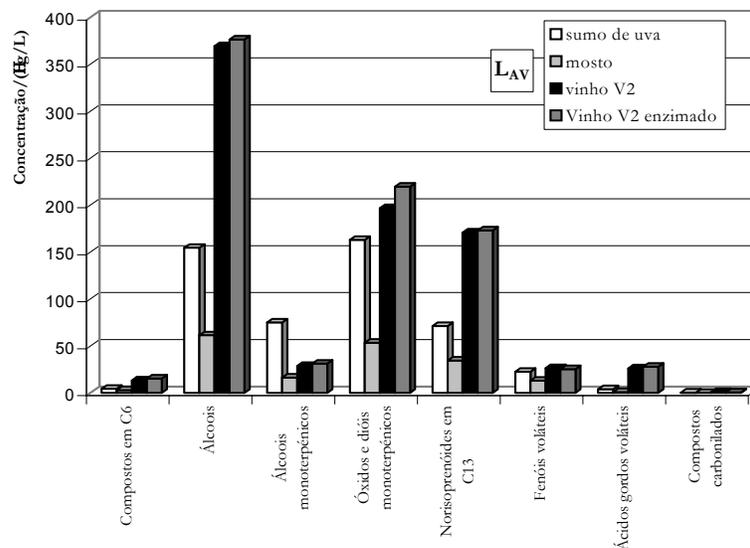


Figura 10.9 Concentração dos diversos grupos de agliconas aromáticas nos sumos de uva, nos mostos e nos vinhos V₂, enzimado e testemunho, da amostra L_{AV}.

Na Figura 10.9, tal como na Tabela 10.9, pode-se verificar que a adição do preparado enzimático comercial não teve qualquer efeito quantificável no que respeita à hidrólise das agliconas aromáticas a partir dos glicosídeos. Quer no que respeita ao teor total por grupo de compostos, como no que se refere às concentrações das agliconas individualmente, o vinho testemunho e o vinho enzimado mostraram ser muito semelhantes. Apesar dos teores em compostos aromáticos determinados na fracção livre e os resultados da prova organoléptica (ver ponto 10.2.3) parecerem indicar uma muito ligeira actuação das enzimas, pela análise da fracção glicosilada não foi possível comprovar esse facto.

10.2.3 Características organolépticas

Os resultados das duas provas organolépticas efectuadas aos vinhos da variedade *Loureiro* com 8 meses e com 20 meses de conservação estão sumariados na Tabela 10.10, onde se apresenta a mediana de cada atributo de prova para cada um dos exames efectuados, visual, olfactivo e gustativo. A cada vinho, os provadores atribuíram uma nota final de 0 a 20, pelo que se apresenta

também a mediana e a média desse valor. As correspondências para a classificação dos atributos estão referidas no Apêndice B.

Todos os vinhos analisados nas duas provas (L_{CT} , L_{AV} e L_{AVE}) apresentaram-se límpidos, tendo os V_2 revelado cor citrina descorada enquanto os vinhos V_3 apresentaram cor citrina, mais apreciada pelos provadores. Todos foram classificados como de qualidade média no que respeita às impressões gerais, olfactiva e gustativa.

No que se refere aos vários atributos, os vinhos L_{CT} e L_{AV} revelaram, à prova, ser bastante semelhantes, evoluindo também de forma similar durante a conservação. Os vinhos V_3 apresentaram um carácter a fruto tropical mais intenso que os vinhos V_2 , principalmente o vinho enzimado.

Tabela 10.10 Caracterização organoléptica dos vinhos *Loureiro* com 8 meses (V_2) e com 20 meses (V_3) de conservação, através da mediana de cada atributo de prova e da média atribuída à classificação final

Atributo		V_2			V_3		
		L_{CT}	L_{AV}	L_{AVE}	L_{CT}	L_{AV}	L_{AVE}
Exame Visual	limpidez	4	4	4	4	4	4
	cor	0	0	0	1	1	1
	qualidade da cor	2	2	2	3	3	3
Exame Olfactivo	intensidade	3	3	4	3	3	3,5
	floral	2	2	3	3	2	3
	fruto citrino	2	3	3	2,5	2	2
	fruto de árvore	1	1	1	2	2	2
	fruto tropical	0	1	0	2	1,5	3
	fruto seco	0	0	0	0	0	0
	especiarias	0	0	0	0	0	0
	mineral	0	0	0	0	0	0
	vegetal	0	0	0,5	0	1	1
	<i>impressão geral</i>	3	3	3	3	3	3
Exame Gustativo	doçura	1	1	0,5	1	1	1
	acidez	3	3	3,5	3	3,5	3
	calor	2,5	2	2	2,5	2	3
	amargor	0,5	1	0	2	2	1
	estrutura	3	3	2,5	2,5	3	3
	equilíbrio	3	2,5	2,5	3	3	2,5
	persistência	3	3	2	3	3	3
	<i>impressão geral</i>	3	3	3	3	3	3
Classificação Final	(mediana)	14	13	13,5	14	13	14
	(média)	13,8	13,5	14	14,1	12,9	14,2

Através do estudo da Análise da Variância da classificação final (ver ponto H.1, Apêndice H) verificou-se a não existência de diferenças significativas atribuíveis aos vinhos V_2

($F=0,292$, $p>0,05$) mas, por outro lado, a existência de diferenças significativas para os vinhos V_3 ($F=3,291$, $p<0,05$); nesta última prova, o vinho V_3-L_{AV} apresenta a menor média e difere significativamente dos outros dois, V_3-L_{CT} e V_3-L_{AVE} . Verifica-se assim que o vinho L_{AVE} (vinho que sofreu tratamento com enzimas) foi mais apreciado que o seu testemunho, principalmente na segunda prova, V_3 .

O estudo da evolução dos vinhos permitiu concluir também que não existem diferenças significativas entre as classificações atribuídas nas duas provas ($F=0,008$, $p>0,05$), isto é, não houve evolução dos vinhos em termos de características organolépticas. Na Figura 10.10 está representada a evolução dos vinhos dos 8 meses para os 20 meses de conservação no que respeita à classificação final.

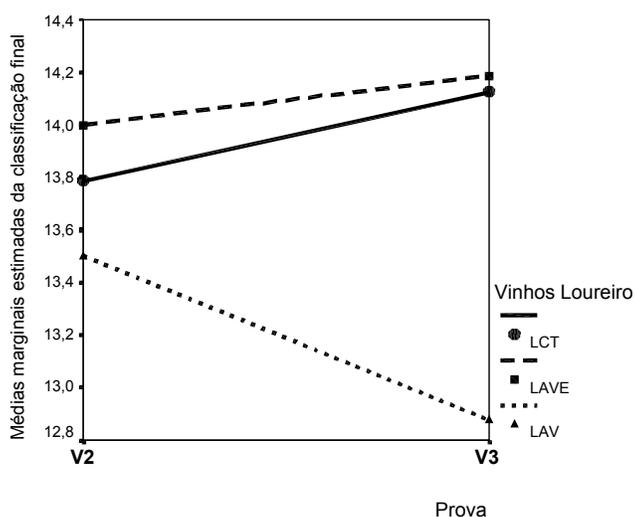


Figura 10.10 Representação gráfica da evolução da classificação final média dos vinhos *Loureiro*, dos 8 meses para os 20 meses.

Assim, apesar dos resultados das análises químicas não terem revelado diferenças assinaláveis entre o vinho enzimado e o vinho testemunho, a prova organoléptica mostrou que aquele foi mais apreciado pelos provadores. Além disso houve elementos do júri de prova que referiram correctamente estar em presença de um vinho enzimado.

11 Caracterização da Variedade *Alvarinho*

11.1 Uvas

11.1.1 Características físico-químicas

Tal como referido no ponto 8.1 foram determinados, para cada vindima, o valor de pH , a acidez total, o teor em açúcares do sumo e o peso médio do bago. Aquando da preparação das amostras para extracção dos compostos aromáticos (ponto 8.2.4.2), foi calculado o rendimento de obtenção do sumo, ou seja o número de mililitros de sumo clarificado por cada quilograma de uvas dilaceradas. Os valores encontrados estão registados na Tabela 11.1.

Tabela 11.1 Características gerais das uvas e dos sumos das três amostras *Alvarinho*, A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} , para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

	Vindima 1996			Vindima 1997			Vindima 1998		
	A_{AV}	A_{SS}	A_{CR}	A_{AV}	A_{SS}	A_{CR}	A_{AV}	A_{SS}	A_{CR}
pH	3,15	2,94	3,10	3,40	3,43	3,50	3,11	3,03	3,12
acidez total*/(mg/L)	10,5	9,0	7,9	7,9	7,5	6,7	11,1	8,0	7,0
teor em açúcares/(g/L)	210,9	195,1	208,6	222,2	208,6	240,5	231,1	211,4	232,3
peso médio do bago**/g	1,16 ⁽¹⁶³⁷⁾	1,24 ⁽¹⁴⁵⁴⁾	1,11 ⁽¹⁶³²⁾	1,00 ⁽²⁰⁰⁰⁾	1,08 ⁽⁹⁵⁰⁾	1,19 ⁽⁸⁸⁴⁾	1,42 ⁽¹²⁶⁹⁾	1,13 ⁽¹⁶⁹⁰⁾	1,18 ⁽¹⁶⁰⁹⁾
rendimento em sumo/(mL/kg)	652	674	654	612	653	629	646	656	636

* como ácido tartárico; ** o valor entre parênteses refere-se ao número de bagos pesados

Foi obtido um rendimento médio de 646 mL/kg para as três vindimas ($n=9$), tendo sido de 636 mL/kg para as amostras A_{AV} ($n=3$), 661 mL/kg para as amostras A_{SS} ($n=3$) e 640 mL/kg para as amostras A_{CR} ($n=3$).

O peso médio do bago para as três amostras nas três vindimas estudadas foi de 1,17 g ($n=9$), sendo de 1,17 g para A_{AV} ($n=3$), 1,09 g para A_{SS} ($n=3$) e 1,24 g para A_{CR} ($n=3$). Estes valores estão de acordo com dados publicados (Velooso *et al.*, 1998).

O grau de maturação das uvas das três amostras, avaliado pelo teor em açúcares foi mais fraco na vindima de 1996, sendo as outras duas vindimas mais próximas. A amostra A_{SS} é a que

apresenta sempre menor teor em açúcares, enquanto A_{AV} e A_{CR} contêm valores semelhantes para as três vindimas.

11.1.2 Caracterização aromática

11.1.2.1 Fração livre

A fração livre dos extractos das uvas *Alvarinho* obtidos e analisados conforme descrito em 8.2, permitiu a identificação e quantificação de 64 compostos aromáticos, englobando 6 compostos em C_6 , 16 álcoois, 6 álcoois monoterpénicos, 10 óxidos e dióis monoterpénicos, 3 norisoprenóides em C_{13} , 12 fenóis voláteis, 8 ácidos gordos voláteis, 2 compostos carbonilados e benzotiazol. Todos os compostos foram identificados por comparação do espectro de massas e do tempo de retenção com os de compostos de referência. Foram ainda quantificados 2 compostos desconhecidos, classificados como compostos em C_6 a partir dos seus espectros de massas (ver Apêndice G).

Na Tabela 11.2 estão registados os resultados obtidos para as três amostras em estudo, A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} , no que respeita às vindimas de 1996, 1997 e 1998. É apresentado o valor médio de concentração ($n=3$) e respectivo intervalo de confiança (95 %) para todos os compostos, estando as concentrações expressas como equivalentes de 4-nonanol.

No que respeita à concentração total por vindima, verifica-se um aumento da de 1996 para a de 1997 e desta para a de 1998, excepto no caso da amostra A_{SS} para a qual o teor em 1997 é inferior ao de 1996. Este comportamento é principalmente atribuído ao aumento do teor de compostos em C_6 , nomeadamente hexanal e (*E*)-2-hexenal. No entanto, excluindo o teor deste grupo de compostos, a concentração total diminui de 1996 para 1997 e desta para 1998. Essa diminuição é mais notória no caso dos álcoois, dos óxidos e dióis monoterpénicos, dos norisoprenóides em C_{13} e dos ácidos gordos voláteis (Figura 11.1). No caso dos álcoois monoterpénicos a vindima mais rica foi a de 1997.

As razões deste comportamento, semelhante ao encontrado para as amostras da variedade *Loureiro* (ver ponto 10.1.2) prendem-se certamente com as condições climáticas dos anos de 1996, 1997 e 1998, que condicionou a quantidade e a qualidade das três vindimas, conforme se pode constatar nos Apêndices E e F.

Tabela 11.2 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma das uvas da casta *Avarinho* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

IR	A _{AV}			A _{SS}			A _{CR}											
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈									
	C/(µg/L) ±																	
Compostos em C₆																		
hexanal	344,4	51,6	743,8	32,3	936,9	74,8	720,8	23,9	479,2	162,1	1001,2	244,0	544,2	334,4	586,2	89,9	1074,5	171,3
<i>desonbécido C₆ (I)*</i>	5,5	1,0	7,8	2,1	7,6	0,8	7,8	2,6	7,5	0,4	15,3	1,7	6,6	2,1	8,7	3,6	15,0	2,6
<i>desonbécido C₆ (II)*</i>	23,3	20,8	28,0	2,8	18,0	1,5	31,2	9,9	23,3	9,3	27,2	3,5	19,7	6,6	23,6	7,2	30,6	3,7
(E)-2-hexenal	1045,9	81,3	1536,0	38,1	1715,9	186,9	1165,4	4,6	1559,3	274,7	2682,6	557,7	1031,7	78,5	1453,8	304,6	2778,5	368,7
1-hexanol	18,8	1,7	66,0	6,2	27,4	1,4	22,3	2,8	31,5	4,3	23,7	2,8	16,4	4,5	55,2	6,9	28,4	3,3
(Z)-3-hexeno-1-ol	9,9	4,4	10,1	0,5	6,8	0,3	8,5	1,2	8,7	1,0	5,6	0,5	7,4	8,0	11,4	1,2	6,0	0,8
(E)-2-hexeno-1-ol	13,9	5,2	29,0	3,9	12,2	1,1	20,7	2,3	7,5	1,2	10,9	1,0	16,6	0,6	12,1	1,6	11,1	0,8
(Z)-2-hexeno-1-ol	<i>ref.</i>		0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	<i>ref.</i>		0,2	0,1	0,3	0,0
total	1461,7		2420,9		2725,0		1976,8		2117,1		3766,7		1642,6		2151,2		3944,4	
Álcoois																		
1-butanol	0,8	0,1	6,7	1,3	5,5	1,6	1,0	0,2	4,4	1,3	2,4	0,3	1,0	0,2	9,7	3,7	3,4	0,7
1-penteno-3-ol	3,3	0,2	15,5	1,8	8,4	2,1	9,7	1,5	8,5	1,9	8,5	0,7	7,4	1,6	10,6	3,6	8,5	1,1
4-metil-2-pentanol	7,8	1,6	11,2	0,6	9,6	1,3	7,4	0,2	13,3	1,2	9,8	0,8	7,0	0,2	14,2	4,5	9,4	1,2
2-metil-1-butanol	<i>a</i>		5,9	2,3	3,5	0,7	<i>a</i>		4,2	4,0	1,3	0,7	<i>a</i>		5,2	1,9	2,4	0,9
3-metil-1-butanol	13,1	6,7	13,4	3,1	12,4	1,8	21,6	10,0	11,7	0,4	7,1	1,2	14,9	3,6	15,6	6,0	9,0	1,8
3-metil-3-buteno-1-ol	17,9	9,3	12,3	0,7	7,2	1,5	40,2	11,2	9,2	1,9	3,7	0,4	34,8	17,9	15,7	3,7	3,9	0,3
1-pentanol	11,4	0,1	9,6	0,5	5,5	0,4	26,1	8,3	8,7	1,3	4,4	0,5	28,3	12,1	12,2	2,0	4,5	0,5
(Z)-2-penteno-1-ol	8,6	1,8	21,5	1,4	13,7	1,4	18,4	2,3	19,1	4,1	15,4	1,3	15,0	5,3	22,4	5,2	16,0	1,0
3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol	2,6	0,5	11,3	1,3	7,7	1,2	2,7	0,1	8,3	0,7	5,2	1,1	2,5	1,2	13,2	3,1	5,1	0,4
2-butoxietanol	0,6	0,4	?		0,4	0,2	?		?		0,3	0,3	0,6	0,4	?		0,6	0,1
1-octeno-3-ol	1,4	0,3	3,0	0,2	2,1	0,3	1,2	0,5	1,7	0,9	1,8	0,3	1,6	0,7	2,6	0,7	2,0	0,2
1-octanol	2,5	2,0	2,6	0,4	1,3	0,3	1,0	0,3	3,3	0,8	1,6	0,1	1,9	2,2	2,5	0,8	1,4	0,2
álcool benzílico	254,4	57,6	200,4	14,9	110,1	6,7	230,1	12,9	159,2	16,4	88,8	8,2	200,8	12,5	179,5	30,8	93,3	4,2
2-feniletanol	166,3	38,6	127,1	42,7	124,5	6,5	112,5	7,9	77,2	16,0	61,5	7,0	89,4	9,4	102,5	34,7	58,5	3,0
2-fenoxietanol	8,6	5,5	1,0	0,1	2,2	0,6	11,1	4,3	0,8	0,3	6,0	0,3	25,1	8,9	0,5	0,7	2,8	0,8
total	499,3		441,5		314,1		483,0		329,6		217,8		430,3		406,4		220,8	
Álcoois monoterpênicos																		
Ho-trienol	2,2	2,6	--		<i>ref.</i>		2,1	1,2	<i>ref.</i>		0,3	0,3	2,0	0,3	--		0,2	0,1
limalol	3,7	1,3	9,4	1,4	3,3	0,2	3,7	0,8	11,6	0,3	10,7	0,4	4,7	2,7	5,9	0,8	2,0	0,9

Tabela 11.2 (*continuação*) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma das uvas da casta *Alvarinho* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

IR	AAV			ASS			ACR			
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	
	C/(µg/L) ±									
Álcoois monoterpênicos (cont.)										
α-terpinol	rest.	--	rest.	rest.						
citronelol	3,0 1,7	1,5 0,6	2,1 0,8	1,8 2,5	0,7 0,7	1,3 0,8	1,8 1,3	0,9 0,6	1,0 0,2	1,0 0,2
nerol	4,3 3,9	4,3 0,5	3,6 0,1	1,8 0,6	3,6 0,9	1,6 0,3	2,0 0,6	4,2 0,4	1,5 0,2	1,5 0,2
geraniol	21,4 6,7	29,2 6,2	36,6 3,1	15,0 1,8	33,1 5,0	25,1 6,8	13,6 1,9	26,8 5,1	25,3 1,9	25,3 1,9
total	34,6	44,4	45,6	24,4	49,0	39,4	24,1	37,8	30,2	30,2
Óxidos e dióis monoterpênicos										
óxido furânico de linalol, <i>trans</i> -	2,8 1,4	rest.	0,1 0,0	2,6 0,7	rest.	0,2 0,1	1,9 0,5	--	0,2 0,1	0,2 0,1
óxido furânico de linalol, <i>cis</i> -	--	0,2 0,2	rest.	--	rest.	rest.	--	rest.	rest.	rest.
óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> -	20,7 10,0	4,8 0,3	7,8 0,9	17,9 1,1	7,4 1,6	6,0 1,4	11,5 1,3	4,8 2,4	5,3 0,5	5,3 0,5
óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> -	2,7 1,3	0,8 0,4	0,5 0,2	rest.	0,5 0,2	0,4 0,2	rest.	0,5 0,4	0,3 0,1	0,3 0,1
3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol	20,8 16,9	2,0 1,5	0,9 0,4	43,0 13,0	3,8 1,2	2,4 1,8	50,6 15,3	3,1 0,3	1,2 0,1	1,2 0,1
3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol	3,4 3,3	0,4	0,3 0,2	1,8 0,7	1,5 0,5	1,5 0,9	3,6 2,0	0,6 0,7	0,5 0,1	0,5 0,1
8-hidroxi-6,7-dihidroinalol	2,2 0,2	rest.	--	1,9 1,5	rest.	--	3,2 2,6	rest.	--	--
(E)-8-hidroxilinalol	rest.	rest.	--	rest.	rest.	--	rest.	0,9	--	--
(Z)-8-hidroxilinalol	6,0 2,5	2,6 1,3	0,2 0,1	2,0 1,5	2,5 0,6	0,6 0,5	2,0 0,6	2,3	0,5 0,3	0,5 0,3
ácido gerânico	21,2 1,6	10,7 2,3	6,8 2,8	21,2 4,8	10,0 0,6	4,4 1,1	20,4 1,3	7,6 1,4	4,6 0,8	4,6 0,8
total	79,8	21,5	16,6	90,4	25,7	15,5	93,2	19,8	12,6	12,6
Norisoprenóides em C₁₃										
3-oxo-α-ionol	--	--	rest.	rest.	--	rest.	rest.	--	rest.	rest.
3-hidroxi-β-ionona	2,7 0,3	1,0 0,2	0,8 0,3	2,2 1,3	0,7 1,8	0,8 0,4	2,9 1,7	0,6 0,3	0,9 0,4	0,9 0,4
3-hidroxi-5,6-epoxi-β-ionona	11,5 11,3	1,5 0,2	0,6 0,2	4,1 0,4	rest.	0,6 0,4	5,1 1,7	rest.	0,6 0,1	0,6 0,1
total	14,2	2,5	1,4	6,3	0,7	1,4	8,0	0,6	1,5	1,5
Fenóis voláteis										
salicilato de metilo	--	1,2 0,0	0,1 0,1	rest.	0,5 0,1	0,1 0,1	--	0,8 0,2	rest.	rest.
guaiacol	rest.	0,3 0,2	--	0,5 0,4	0,3 0,0	--	0,5 0,0	0,3 0,3	--	--
<i>o</i> -cresol	<i>b</i>	1,5 0,1	2,4 0,5	<i>b</i>	0,7 0,6	0,8 0,6	<i>b</i>	1,1 2,5	0,6 0,3	0,6 0,3
fenol	4,8 1,9	4,0 1,0	7,8 1,8	1,5 0,5	5,2 0,7	5,9 0,2	1,6 0,8	4,2 1,0	6,1 1,5	6,1 1,5
<i>p</i> -cresol	1,3 2,2	rest.	rest.	--	rest.	rest.	--	rest.	rest.	rest.
<i>m</i> -cresol	1,5 2,2	--	0,7 0,4	--	--	0,4 0,3	--	--	0,5 0,2	0,5 0,2

Tabela 11.2 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma das uvas da casta *Alvarinho* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

IR	A _{AV}			A _{SS}			A _{CR}											
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈									
	C/(µg/L) ±																	
Fenóis voláteis (cont.)																		
eugenol	1,6	0,2	5,3	1,0	4,2	0,8	1,5	1,0	4,3	3,7	0,7	2,8	1,3	6,3	3,5	0,8		
vanilina	15,2	2,2	6,1	1,2	8,4	1,6	21,1	0,5	7,6	1,3	8,9	0,7	26,1	4,4	8,9	0,6	7,8	0,8
vanilato de metilo	4,5	2,1	1,6	1,6	1,0	0,5	2,4	0,7	1,3	0,5	0,4	0,2	2,8	0,5	0,7	0,3	0,3	0,2
acetovanilona	rest.		1,3	0,5	0,6	0,3	1,1	0,1	1,7	0,2	0,6	0,3	0,8	0,9	1,5	0,3	0,7	0,1
zingerona	--		rest.		--		0,9	0,4	rest.		--		--		rest.		--	
2-(4'-guaiacil)-etanol	--		--		--		--		--		--		--		rest.		--	
total	28,9		21,3		25,2		29,0		21,6		20,8		34,6		23,8		19,5	
Ácidos gordos voláteis																		
ácido hexanóico	11,9	6,4	8,9	5,8	3,9	11,0	13,6	1,8	0,2	4,5	4,3	2,1	12,9	2,5	7,2	1,8	2,1	3,7
ácido heptanóico	2,0	0,9	1,2	0,9	0,4	0,2	1,2	0,1	0,6	0,2	0,3	0,1	1,7	1,4	0,9	1,0	0,3	0,2
ácido (E)-2-hexenóico	4,6	3,3	7,5	1,9	rest.		12,0	0,3	3,9	2,5	0,6	0,0	9,3	1,8	3,7	1,0	0,8	0,5
ácido octanóico	?		2,5	0,8	rest.		?		1,4	0,2	rest.		?		1,6	0,6	rest.	
ácido nonanóico	3,6	3,5	3,4	1,9	1,5	0,9	1,4	0,3	3,9	1,1	1,8	1,0	1,6	0,7	3,4	0,8	0,9	1,1
ácido decanóico	rest.		1,2	1,5	rest.		0,7	0,2	0,7	0,3	rest.		rest.		rest.		rest.	
ácido dodecanóico	3,3	0,0	1,3	0,9	rest.		1,6	0,5	0,6	0,5	0,3	0,3	1,7	1,2	0,6	0,4	0,3	0,2
ácido hexadecanóico	14,7	11,1	10,6	13,5	2,0	1,1	13,2	2,2	8,0	2,5	2,4	0,9	11,7	1,9	5,8	4,7	1,7	0,8
total	40,1		36,6		7,8		43,7		19,3		9,7		38,9		23,2		6,1	
Compostos carbonilados																		
benzaldeído	7,8	3,6	3,6	1,8	2,3	0,4	6,9	1,1	1,3	1,1	1,4	0,2	5,2	1,9	2,0	0,8	1,4	0,3
feniletanal	44,2	9,1	70,4	10,6	78,4	6,9	65,2	2,5	31,6	5,8	51,2	7,3	71,5	5,2	66,8	23,3	70,6	3,2
total	52,0		74,0		80,7		72,1		32,9		52,6		76,7		68,8		72,0	
Diversos																		
benzotiazol	9,9	15,9	rest.		rest.		8,3	2,0	rest.		rest.		5,8	11,4	rest.		rest.	
total	9,9		rest.		rest.		8,3		rest.		rest.		5,8		rest.		rest.	
Total	2220,5		3062,7		3216,4		2734,0		2595,9		4123,9		2354,2		2731,6		4307,1	
Total - Compostos em C₆	758,8		641,8		491,4		757,2		478,8		357,2		711,6		580,4		362,7	

IR, índice de retenção linear em coluna CP-Wax 52 CB (50 m x 0,25 mm; df = 0,2 µm); rest., vestígios; --, não detectado nas condições de análise; ?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto/impureza; a, co-eluído com 3-metil-1-butanol; b, co-eluído com fenol; * suposição a partir do espectro de massas

Os compostos em C_6 são o grupo mais abundante representando cerca de 80 % da concentração total por vindima (65,8 % a 84,7 % – A_{AV} ; 72,3 % a 91,3 % – A_{SS} ; 69,8 % a 91,6 % – A_{CR}). Estes compostos resultam da acção de enzimas sobre precursores lipídicos, durante manipulação das uvas na presença de oxigénio (ver ponto 3.3). O hexanal e o (*E*)-2-hexenal, compostos maioritários, contribuem significativamente para o aroma herbáceo destes sumos (Peynaud, 1980; Dubois, 1994b) já que possuem limiares de percepção de 4,5 $\mu\text{g/L}$ e 17 $\mu\text{g/L}$, respectivamente (Fazzalari, 1978). Nos mostos e nos vinhos, no entanto, estes dois compostos estão presentes em teores muito mais modestos (ver ponto 11.2.2.1).

O segundo grupo mais abundante para as três amostras é, de longe, o dos álcoois. Depois surgem os compostos carbonilados, os álcoois monoterpénicos, os óxidos e dióis monoterpénicos, os fenóis voláteis e os ácidos gordos voláteis. Note-se que somente para a vindima de 1996, o teor em compostos carbonilados foi inferior ao dos óxidos e dióis monoterpénicos. Por fim, os norisoprenóides em C_{13} surgem em baixos teores, à semelhança do benzotiazol.

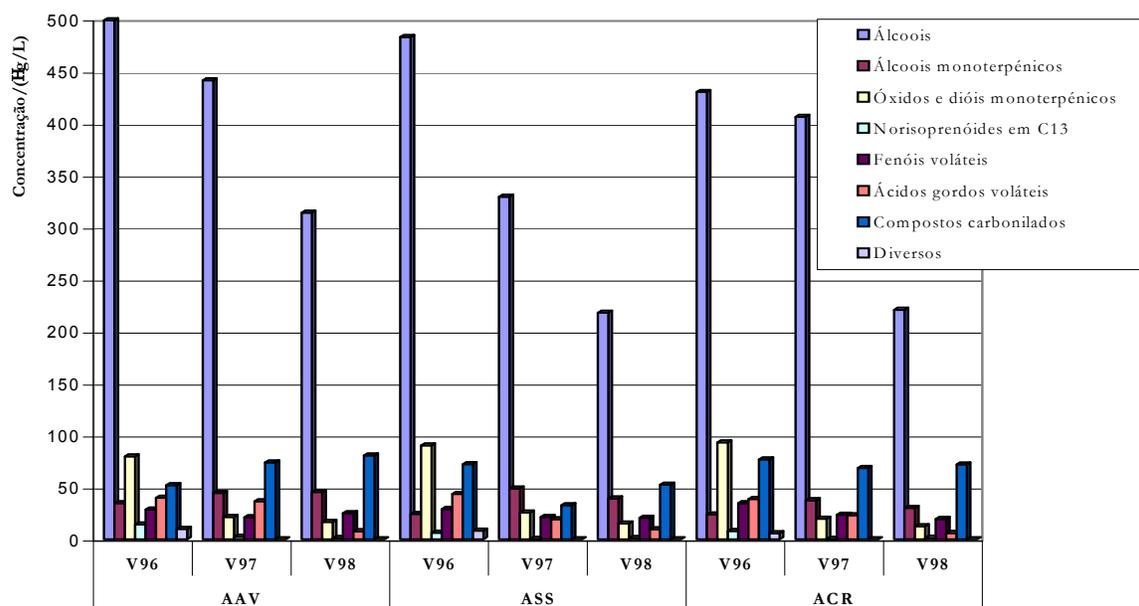


Figura 11.1 Teores em compostos aromáticos (excepto compostos em C_6), por grupos, da fracção livre do aroma das uvas da casta *Alvarinho* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.

Excluindo os compostos em C_6 , a contribuição percentual dos outros grupos é a que se assinala na Tabela 11.3.

Tabela 11.3 Percentagem de cada grupo de compostos aromáticos da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C₆), nas três amostras da variedade *Abarrinbo*, A_{AV}, A_{SS} e A_{CR}, para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

	A _{AV}			A _{SS}			A _{CR}		
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈
Álcoois	65,8	68,8	63,9	63,8	68,8	61,0	60,5	70,0	60,9
Álcoois monoterpénicos	4,5	6,9	9,3	3,2	10,2	11,0	3,4	6,5	8,3
Óxidos e dióis monoterpénicos	10,5	3,4	3,4	12,0	5,4	4,4	13,1	3,4	3,4
Norisoprenóides em C ₁₃	1,9	0,4	0,3	0,8	0,2	0,4	1,1	0,1	0,4
Fenóis voláteis	3,8	3,3	5,1	3,8	4,5	5,8	4,9	4,1	5,4
Ácidos gordos voláteis	5,3	5,7	1,6	5,8	4,0	2,7	5,4	4,0	1,7
Compostos carbonilados	6,9	11,5	16,4	9,5	6,9	14,7	10,8	11,9	19,9
Diversos	1,3	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0

Assim, os álcoois representam cerca de 65 % do total da concentração dos compostos aromáticos (63,9 % a 68,8 % – A_{AV}; 61,0 % a 68,8 % – A_{SS}; 60,9 % a 70,0 % – A_{CR}). São de referir os teores consideráveis em álcool benzílico e 2-feniletanol que representam em conjunto cerca de 70 % do total dos álcoois (74,2 % a 84,3 % – A_{AV}; 69,0 % a 71,7 % – A_{SS}; 67,4 % a 69,4 % – A_{CR}), sendo o primeiro quase sempre mais abundante que o segundo. Os teores encontrados são superiores aos referidos para uvas de outras variedades incluindo moscatéis, *Riesling* e *Gewürztraminer* (Günata *et al.*, 1985a). De qualquer modo, estes dois álcoois, bem como todos os restantes, estão abaixo dos seus limiares de percepção (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991) pelo que não têm qualquer impacto olfactivo.

Os álcoois monoterpénicos contribuem apenas com cerca de 7 % (4,5 % a 9,3 % – A_{AV}; 3,2 % a 11,0 % – A_{SS}; 3,4 % a 8,3 % – A_{CR}). Essa contribuição aumentou da vindima de 1996 para a de 1997 e desta para a de 1998. O geraniol é o terpenol mais abundante representando cerca de 69 % dos álcoois monoterpénicos totais (61,8 % a 81,3 % – A_{AV}; 61,7 % a 67,7 % – A_{SS}; 56,7 % a 83,8 % – A_{CR}). De qualquer modo os teores encontrados (21,4 µg/L a 36,6 µg/L – A_{AV}; 15,0 µg/L a 33,1 µg/L – A_{SS}; 13,6 µg/L a 26,8 µg/L – A_{CR}) estão abaixo do seu limiar de percepção que é cerca de 100 µg/L (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975 e 2000). Todos os outros terpenóis apresentam teores bastante modestos.

Os óxidos e dióis monoterpénicos representam uma percentagem semelhante à dos monoterpénóis, mas nota-se um decréscimo acentuado da vindima de 1996 para as de 1997 e 1998, sendo na primeira de cerca de 12 % atingindo valores próximos de 4 % nas outras duas. Os compostos que apresentam maiores concentrações são o isómero *trans* do óxido pirânico de linalol

e o ácido gerânico, mesmo assim com poucos microgramas por litro. A vindima de 1996 é a mais rica nestes dois compostos, bem como em 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol, que chega a ultrapassar a concentração de qualquer um dos outros compostos deste grupo. Nenhum destes compostos apresenta impacto olfativo (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975; Etiévant, 1991).

Em conjunto, e excluindo os compostos em C₆, os compostos monoterpênicos, incluindo álcoois, óxidos e dióis, perfazem cerca de 13,5 % do total de compostos aromáticos.

Os compostos carbonilados representam cerca de 12 % dos compostos aromáticos (6,9 % a 16,4 % – A_{AV}; 6,9 % a 14,7 % – A_{SS}; 10,8 % a 19,9 % – A_{CR}), aumentando essa percentagem da vindima de 1996 para a de 1998. Apenas foram identificados o benzaldeído e feniletanal. No entanto, este último apresenta teores importantes (51,9 µg/L a 80,7 µg/L – A_{AV}; 32,9 µg/L a 72,2 µg/L – A_{SS}; 68,7 µg/L a 76,7 µg/L – A_{CR}), acima do seu limiar de percepção – 40 µg/L – (Fazzalari, 1978).

Dos restantes grupos, os fenóis voláteis contribuem com cerca de 4,5 % e os ácidos com valores médios de 4 %. Apenas foram detectados três norisoprenóides em C₁₃ em concentrações vestigiais o que está de acordo com o facto de ocorrerem quase exclusivamente na forma glicosilada (Razungles *et al.*, 1993; Sefton *et al.*, 1993).

Uma análise de componentes principais aplicada a todos os compostos apresentados na Tabela 11.2, exceptuando o (*E*)-8-hidroxicinalol, o 3-oxo- α -ionol e o 2-(4'-guaiaquil)-etanol por apresentarem variância nula, permitiu extrair 7 componentes que explicam 92,1 % da variância total inicial.

Através da representação gráfica das três primeiras componentes (Figura 11.2), que explicam 76,5 % da variabilidade total inicial, pode-se verificar que as amostras A_{AV}, A_{SS} e A_{CR} estão agrupadas por vindimas. A componente 1 (42,5 % da variância) distingue a vindima de 1996 das outras duas, enquanto a componente 2 (20,9 %) permite separar de forma menos marcada, as vindimas de 1997 e 1998. Por outro lado, segundo a componente 3 que apenas explica 13,1 % da variância total inicial, consegue-se observar que, para a vindima de 1996, a amostra A_{AV} é diferente das outras duas, A_{SS} e A_{CR}.

As diferenças observadas entre a vindima de 1996 e as de 1997 e 1998 poderão ser explicadas pelas condições climáticas dos dois últimos anos que condicionam uma quebra de produção, conforme foi referido em 10.1.2.1 a propósito da casta *Loureiro* (Apêndice D, Tabela E.1 do Apêndice E e Tabela F.2 do Apêndice F). Essa tendência foi também verificada para o concelho de Monção (55 % e 57 %) onde se localizam as amostras A_{SS} e A_{CR}, e os concelhos de Ponte da

Barca (86 % e 74 %) e Arcos de Valdevez (84 % e 81 %) onde está instalada a vinha A_{AV} . No entanto, no Solar de Serrade (A_{SS}) houve quebras de produção de 16 % e 61 % da vindima de 1996 para a de 1997 e 1998, respectivamente (Tabela F.1, Apêndice F). Na quinta da Lagoa Verde (A_{CR}) esses valores foram de 77 % e 51 %. Não se dispõe de dados da EVAG (A_{AV}).

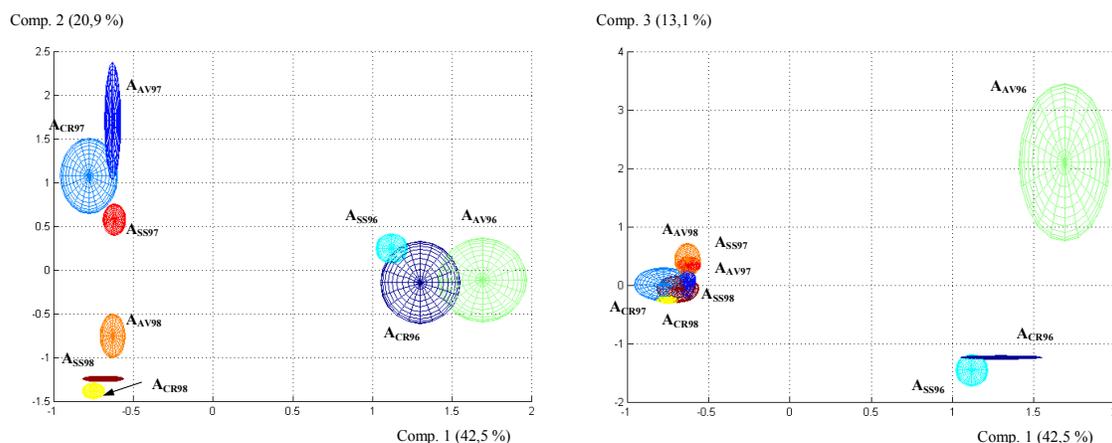


Figura 11.2 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para os compostos da fracção livre do aroma das uvas *Alvarinho* nas vindimas de 1996, 1997 e 1998. As elipsóides representam os limites com 95 % de confiança ($n=3$).

Do mesmo modo que para a casta *Loureiro*, parecem ser as condições climáticas as principais responsáveis pela variabilidade dos resultados para as três vindimas.

11.1.2.2 Fracção glicosilada

Os extractos da fracção glicosilada das amostras de uvas *Alvarinho* permitiram identificar 76 agliconas aromáticas, compreendendo 5 compostos em C_6 , 14 álcoois, 7 álcoois monoterpénicos, 14 óxidos e dióis monoterpénicos, 14 norisoprenóides em C_{13} , 17 fenóis voláteis, 3 ácidos gordos voláteis, benzaldeído e benzotiazol. Todos os compostos foram identificados por comparação do espectro de massas e do tempo de retenção com os de compostos de referência. Foi ainda quantificado 1 composto desconhecido, presumivelmente norisoprenóide em C_{13} a partir do seu espectro de massas (ver Apêndice G).

A concentração média ($n=3$) e o intervalo de confiança (95 %) de cada aglicona quantificada para as três amostras da casta *Alvarinho*, A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} , respeitantes às três vindimas são apresentados na Tabela 11.4. Todos os teores estão expressos como equivalentes de 4-nonanol.

No que respeita à concentração total das agliconas aromáticas, verifica-se um decréscimo da vindima de 1996 para as de 1997 e 1998. A vindima de 1997 foi mais rica do que a de 1998 para A_{AV} , mas mais pobre para A_{CR} ; para a amostra A_{SS} , estas duas vindimas foram semelhantes. De qualquer forma, a concentração total na vindima de 1996 foi de cerca do dobro da registada em 1997. Para a vindima de 1996, a amostra A_{CR} mostrou-se mais rica que as outras duas, mas para a de 1997 foi a mais pobre. Em 1998, A_{SS} e A_{CR} foram mais ricas do que A_{AV} .

Individualmente, os grupos de compostos aromáticos comportam-se seguindo a tendência descrita para a concentração total (Figura 11.3). Para as amostras dos três locais, os álcoois foram cerca de três vezes mais abundantes na vindima de 1996 do que nas de 1997 e 1998, principalmente devido aos teores de álcool benzílico e 2-feniletanol. No entanto, para A_{CR} e A_{SS} , a vindima de 1998 foi mais rica do que a de 1997. Embora os álcoois terpénicos tenham mostrado a mesma tendência, o linalol comporta-se de forma diferente para A_{AV} e A_{SS} , sendo mais abundante na vindima de 1997 do que nas outras duas. Os óxidos e dióis monoterpénicos também diminuíram de 1996 para 1997 e 1998, mas de forma mais marcada para A_{CR} . Os norisoprenóides em C_{13} e os fenóis voláteis seguem também a tendência geral. Por último, refira-se o valor anormalmente elevado, relativamente às outras amostras e vindimas, da concentração do ácido hexadecanóico para a amostra A_{AV} na vindima de 1996.

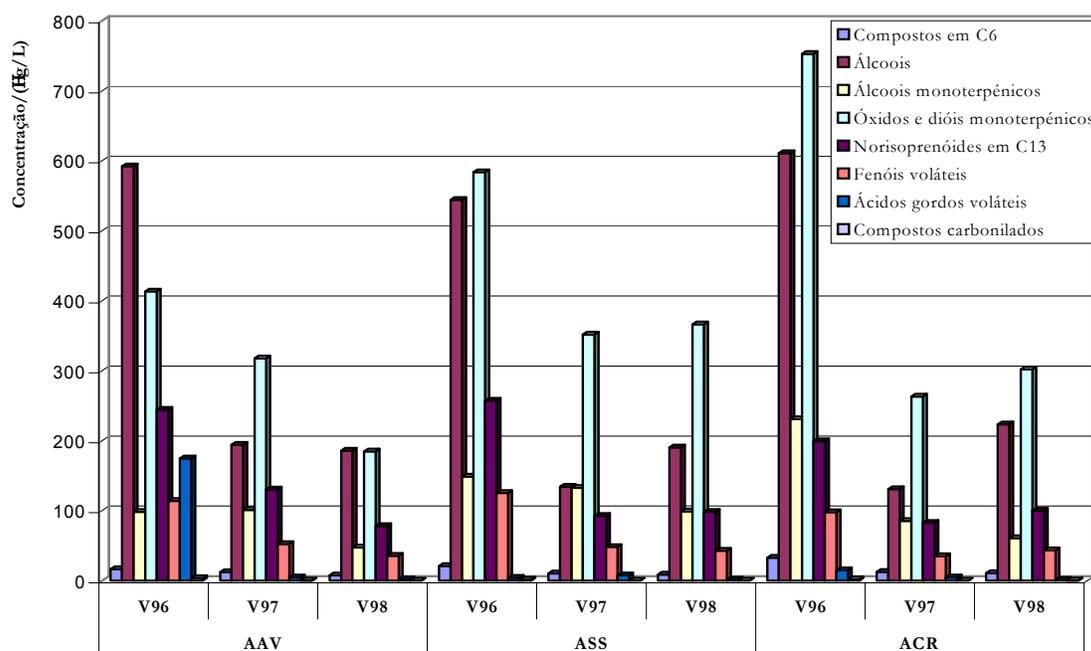


Figura 11.3 Teores, por grupos, em agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas da casta *Alvarinho* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.

Tabela 11.4 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fração glicosilada do aroma das uvas da casta *Alvarinho* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

IR	AAV			ASS			ACR											
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈									
	C/(µg/L) ±																	
Compostos em C₆																		
(E)-2-hexenal	0,1	0,0	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,0	0,2	0,0	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2			
1-hexanol	11,6	4,6	10,2	7,6	6,3	3,6	15,2	4,5	8,6	1,2	6,9	2,2	24,9	4,4	11,0	6,9	8,7	2,3
(Z)-3-hexeno-1-ol	2,5	1,2	1,1	0,6	0,8	0,5	3,5	1,7	1,0	0,2	0,9	0,3	3,6	1,2	0,9	0,8	1,1	0,3
(E)-2-hexeno-1-ol	2,5	1,4	0,9	0,8	0,4	0,2	2,4	2,1	0,7	0,2	0,6	0,3	4,3	1,8	0,7	0,4	0,7	0,3
(Z)-2-hexeno-1-ol	--	--	rest.	0,1	0,0	0,0	--	--	0,1	0,1	0,1	0,0	--	--	0,1	0,5	0,1	0,0
total	16,7		12,5		7,9		21,3		10,6		8,9		33,0		12,9		11,0	
Álcoois																		
1-butanol	13,7	10,9	9,9	10,0	9,3	6,9	12,7	1,2	6,1	0,8	5,0	0,7	19,3	7,3	8,3	5,9	7,0	3,2
2-metil-1-butanol	a		0,8	0,7	0,6	0,5	a		0,6	0,2	0,7	0,2	a		0,6	0,6	0,9	0,6
3-metil-1-butanol	9,3	5,1	4,1	3,6	2,7	1,8	11,9	5,3	3,4	0,2	2,8	0,8	15,1	3,4	3,1	1,6	3,4	1,3
3-metil-3-buteno-1-ol	11,3	6,0	3,4	3,4	3,3	2,4	13,5	5,5	2,7	0,3	2,8	1,1	16,0	3,9	2,6	1,2	4,2	1,9
1-pentanol	1,9	0,1	1,9	1,6	1,3	0,9	1,9	0,1	1,7	0,1	1,5	0,4	2,9	0,1	1,7	1,1	1,6	0,4
(Z)-2-penteno-1-ol	rest.		rest.		rest.		rest.		rest.		0,1	0,0	rest.		rest.		0,1	0,0
3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol	5,5	5,0	4,5	4,1	3,5	2,1	8,2	3,0	3,6	0,7	3,4	1,2	9,9	0,8	3,2	1,2	4,1	1,8
1-octeno-3-ol	1,4	0,1	0,8	0,6	0,3	0,1	2,0	0,3	0,6	0,1	0,5	0,1	2,7	0,2	0,5	0,3	0,5	0,2
1-heptanol	0,5	0,2	0,7	0,5	0,3	0,1	0,6	0,2	0,8	0,1	0,5	0,2	1,0	0,1	0,6	0,4	0,5	0,1
1-octanol	3,2	1,5	1,5	0,9	0,7	0,5	3,7	0,8	1,7	0,6	1,3	0,5	8,4	2,3	1,4	0,8	1,0	0,2
1-feniletanol	1,4	0,3	0,6	0,3	0,7	0,4	2,6	0,8	0,6	0,2	0,5	0,2	2,7	0,6	0,8	0,3	0,6	0,1
álcool benzílico	336,4	80,1	96,3	52,3	93,1	43,1	307,5	72,0	74,2	4,2	121,9	36,3	344,7	35,8	69,5	15,5	138,3	47,6
2-feniletanol	207,7	53,1	69,7	36,2	70,1	26,8	179,6	32,3	38,3	4,9	49,6	14,3	188,5	25,7	38,6	8,2	61,3	13,6
total	592,3		194,2		185,9		544,2		134,3		190,6		611,2		130,9		223,5	
Álcoois monoterpênicos																		
linalol	37,3	22,7	71,0	45,0	20,9	13,2	76,4	13,3	103,6	30,7	73,8	19,4	157,1	39,1	62,5	28,1	37,9	5,7
4-terpineol	--		rest.		--		--		rest.		--		--		--		--	
Ho-trienol	15,5	13,1	3,1	2,1	3,4	2,5	17,0	6,6	5,2	2,1	3,2	1,3	21,5	2,8	3,1	0,9	2,8	0,9
α-terpineol	1,1	0,3	3,1	1,6	0,7	0,3	1,9	1,0	4,7	1,4	2,7	0,7	3,8	0,9	3,0	1,4	1,5	0,1
citronelol	0,3	0,3	0,1	0,1	0,5	0,3	0,7	0,4	0,2	0,1	0,3	0,1	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1
nerol	6,2	1,9	3,0	1,1	2,6	1,4	5,5	0,8	3,3	1,0	2,5	0,5	6,4	0,3	2,8	0,9	2,3	0,3

Tabela 11.4 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fração glicosilada do aroma das uvas da casta *Ahvarinho* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

IR	AAV			Ass			ACR			
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	
	C/(µg/L) ±									
Alcoois monoterpênicos (cont.)										
geraniol	38,1	20,6	19,5	47,4	16,0	16,8	41,9	13,6	16,1	3,0
total	98,5	100,9	47,6	148,9	133,0	99,3	231,1	85,2	60,9	
Óxidos e dióis monoterpênicos										
óxido furânico de linalol, <i>trans</i> -	38,3	23,5	15,2	54,9	24,3	21,5	64,9	16,3	18,3	4,1
óxido furânico de linalol, <i>cis</i> -	5,7	9,1	5,4	8,3	8,3	7,2	8,2	7,7	6,4	1,6
óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> -	30,8	17,3	8,3	48,1	19,4	14,8	60,6	14,0	11,2	2,2
óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> -	5,1	6,4	2,5	6,0	5,2	3,5	5,4	0,5	3,2	0,7
<i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol	0,4	0,8	<i>rest.</i>	0,3	0,5	0,4	0,4	0,6	0,3	0,1
3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol	39,8	53,2	35,1	80,5	66,3	72,5	72,2	18,3	46,3	16,2
hidrato de linalol	2,7	0,5	0,3	5,4	1,0	1,0	5,4	0,6	0,6	0,1
3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol	3,8	4,5	2,2	5,9	8,8	9,4	14,6	0,8	4,6	0,1
hidrato de citronelol	<i>c</i>	0,4	0,7	<i>c</i>	0,3	0,6	<i>c</i>	<i>c</i>	0,4	0,2
8-hidroxi-6,7-dihidro-linalol	9,5	7,0	5,2	10,0	5,8	7,2	13,0	0,6	5,4	0,7
(<i>E</i>)-8-hidroxi-linalol	31,5	27,8	18,0	44,0	28,8	32,8	62,0	2,3	20,7	2,9
(<i>Z</i>)-8-hidroxi-linalol	204,3	154,8	82,2	272,9	172,2	183,3	387,7	27,6	131,6	11,1
ácido gerânico	39,0	10,9	8,8	45,7	9,5	10,9	55,7	14,5	8,7	2,5
<i>p</i> -1-menteno-7,8-diol	2,4	1,6	0,9	1,8	1,4	1,4	2,5	0,4	1,2	0,2
total	413,3	317,8	184,8	583,8	351,8	366,5	752,6	263,1	302,2	
Norisoprenóides em C₁₃										
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I	6,2	2,3	0,8	3,3	1,8	1,1	2,4	1,5	1,1	0,4
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II	7,4	2,4	1,1	8,0	2,0	1,5	7,1	1,2	1,8	0,4
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III	<i>d</i>	4,1	1,6	<i>d</i>	4,1	2,5	<i>d</i>	3,6	2,2	0,5
3-hidroxi-β-damascona	22,4	6,8	2,8	28,5	4,5	5,7	20,3	2,8	4,6	0,7
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV	<i>e</i>	<i>rest.</i>	0,2	<i>e</i>	<i>rest.</i>	0,6	<i>e</i>	<i>rest.</i>	0,4	0,2
3-hidroxi-7,8-dihidro-β-tonona	2,5	2,1	0,7	3,0	2,1	0,8	2,1	7,6	1,6	0,4
<i>desconhecido C₁₃ (I)</i>	27,8	6,6	5,0	17,3	5,0	5,5	11,5	26,7	5,1	0,4
3-oxo-α-ionol	51,5	39,9	21,9	63,7	25,7	28,5	54,1	11,0	25,4	5,1
3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol	7,6	4,1	1,5	6,7	4,0	2,0	8,8	2,2	2,4	0,3

Tabela 11.4 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fração glicosilada do aroma das uvas da casta *Alvarinho* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

IR	AAV			ASS			ACR											
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈									
	C/(µg/L) ±																	
Norisoprenóides em C₁₃ (cont.)																		
4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol + 3-hidroxi-β-ionona (<i>rest.</i>)	5,7	1,5	1,0	0,1	1,2	0,2	5,2	4,4	1,0	0,4	2,4	6,4	0,8	0,1	1,0	0,3		
3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol	30,9	20,0	20,1	3,8	8,5	3,5	35,0	9,5	14,5	5,5	11,7	0,8	30,9	85,8	13,4	0,5	10,8	1,9
3-oxo-α-retroionol	2,3	1,2	1,2	0,5	0,4	0,2	0,7	0,2	0,6	0,2	0,6	0,1	1,6	1,5	0,8	0,3	0,5	0,3
3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol	35,3	11,4	6,0	1,4	5,8	2,0	39,6	1,5	4,1	1,4	5,2	0,6	15,2	24,1	4,4	1,2	5,5	1,3
vomifoliol	44,8	17,2	33,8	16,7	23,4	12,4	46,7	6,0	23,4	8,1	31,7	3,6	42,8	5,9	17,5	5,9	32,5	8,4
total	244,4		130,5		78,1		257,7		92,8		98,4		199,2		82,9		100,1	
Fenóis voláteis																		
salicilato de metilo	1,9	0,9	7,3	6,8	0,5	0,4	2,5	1,1	3,0	0,6	1,0	0,6	2,3	0,3	2,9	0,9	0,7	0,3
gnaicol	0,5	0,1	<i>rest.</i>		0,3	0,2	0,8	0,1	--		0,4	0,1	0,7	0,1	--		0,3	0,8
<i>o</i> -cresol	<i>b</i>		0,3	0,6	0,1	0,7	<i>b</i>		<i>rest.</i>		0,2	0,7	<i>b</i>		<i>rest.</i>		0,1	0,0
fenol	3,4	3,2	0,8	0,4	1,6	0,6	1,4	0,5	0,8	0,2	1,0	0,0	1,8	0,2	0,8	0,7	1,3	0,2
<i>p</i> -cresol	1,2	1,0	0,3	0,3	0,5	0,4	2,0	0,6	0,2	0,0	0,4	0,1	2,0	0,6	0,1	0,1	0,3	0,1
<i>m</i> -cresol	0,6	0,6	0,3	0,2	0,4	0,1	1,5	0,6	0,2	0,3	0,3	0,2	1,7	0,6	0,2	0,1	0,3	0,2
eugenol	15,0	8,8	3,4	1,7	2,1	1,2	13,2	1,1	3,0	0,7	2,6	0,6	14,9	3,7	3,1	0,9	2,9	0,8
4-vinilgnaicol	1,6	1,3	1,3	0,7	5,5	7,6	1,8	0,3	1,3	0,3	7,3	7,8	1,3	0,3	1,2	0,8	6,6	4,9
4-vinilfenol	1,5	6,4	<i>rest.</i>		0,3	0,2	2,1	0,6	<i>rest.</i>		0,6	0,2	1,3	1,9	<i>rest.</i>		0,5	0,2
vanilina	2,3	2,5	<i>rest.</i>		<i>rest.</i>		1,4	0,9	<i>rest.</i>		<i>rest.</i>		2,7	2,9	<i>rest.</i>		<i>rest.</i>	
vanilato de metilo	33,0	2,5	7,8	0,8	5,1	1,6	37,2	3,8	7,7	2,4	3,8	0,1	21,4	6,2	6,0	0,6	5,1	0,5
acetovanilona	17,2	3,5	11,2	0,7	6,0	1,9	15,9	0,9	10,9	0,3	8,6	1,4	18,0	3,6	8,7	1,3	8,3	1,3
3,4-dimetoxifenol	7,0	16,5	3,5	3,4	3,0	1,0	5,0	1,3	1,2	1,0	2,9	0,5	3,5	5,1	1,7		3,7	0,7
zingerona	4,1	3,0	<i>rest.</i>		0,6	0,1	3,9	1,7	1,4	0,7	1,3	0,2	3,5	1,1	1,4	0,9	1,0	0,3
2-(4'-gnaicil)-etanol	6,1	3,0	4,6	2,6	1,2	0,4	3,7	1,9	7,5	6,0	2,9	1,0	2,5	1,5	2,2	1,1	3,0	1,5
álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico	4,8	7,9	3,0	2,1	2,5	1,6	6,6	17,2	2,9	1,7	3,9	1,4	5,1	5,7	2,0	1,6	3,4	0,4
3,4,5-trimetoxifenol	14,0	6,3	8,8	2,4	6,1	2,5	26,8	6,1	8,2	3,9	5,6	0,9	15,3	4,2	5,0	3,0	6,1	1,9
total	114,2		52,6		35,8		125,8		48,3		42,8		98,0		35,3		43,6	
Ácidos gordos voláteis																		
ácido hexanóico	9,1	0,4	<i>rest.</i>		2,2	1,1	2,2	1,1	<i>rest.</i>		<i>rest.</i>		2,0	0,6	0,3	4,4	<i>rest.</i>	
ácido nonanóico	2,5	0,8	0,3	0,3	<i>rest.</i>		2,1	0,2	0,4	0,1	0,2	0,3	1,7	1,1	0,4	0,4	<i>rest.</i>	

Tabela 11.4 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fração glicosilada do aroma das uvas da casta *Ahvarinho* para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

IR	AAV			Ass			ACR										
	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈	V ₉₆	V ₉₇	V ₉₈								
	C/(µg/L) ±																
Ácidos gordos voláteis (cont.)																	
ácido hexadecanoico	163,3	146	4,3	6,4	2,1	4,2	rest.	7,3	3,1	1,7	11,5	11,4	4,0	3,8	1,2	0,3	
<i>total</i>	174,9		4,6		2,1		4,3	7,7		1,9		15,2		4,7		1,2	
Compostos carbonilados																	
benzaldeído	3,9	0,9	0,5	0,3	0,3	0,0	1,9	0,9	0,3	0,1	0,4	0,5	2,0	0,5	0,2	0,2	0,1
<i>total</i>	3,9		0,5		0,3		1,9		0,3		0,4		2,0		0,2		0,5
Diversos																	
benzotiazol	6,9	5,1	1,2	1,7	rest.	1,6	0,4	1,7	0,9	rest.	2,5	0,1	1,1	1,2	rest.		
<i>total</i>	6,9		1,2		rest.		1,6		1,7		2,5		1,1		1,1		rest.
Total	1665,1		814,8		542,5		1689,5		780,5		808,8		1944,8		616,3		743,0

IR, índice de retenção linear em coluna CP-Wax 52 CB (50 m x 0,25 mm; df = 0,2 µm)

rest., vestígios

--, não detectado nas condições de análise

a, co-eluído com 3-metil-1-butanol

b, co-eluído com fenol

c, co-eluído com 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol

d, co-eluído com 3,4-dihidro-3-oxo-acinidol II

e, co-eluído com 3-hidroxi-β-damascona

Os óxidos e dióis monoterpénicos, com cerca de 38 % (24,8 % a 39,0 % – A_{AV} ; 34,6 % a 45,3 % – A_{SS} ; 38,7 % a 42,7 % – A_{CR}), e depois os álcoois com cerca de 28 % (23,8 % a 35,6 % – A_{AV} ; 17,2 % a 32,2 % – A_{SS} ; 21,2 % a 31,4 % – A_{CR}) são os grupos de compostos mais abundantes da fracção glicosilada (Tabela 11.5). Os norisoprenóides em C_{13} representam cerca de 13,5 % desta fracção enquanto os álcoois monoterpénicos se encontram na ordem dos 11 % e os fenóis voláteis com cerca de 6 %. Os outros grupos representam menos de 1 % do total da concentração das agliconas aromáticas, excepto os compostos em C_6 com percentagens da ordem dos 1,5 %.

Os compostos terpénicos, incluindo álcoois, óxidos e dióis, representam percentagens da ordem dos 49 % (30,7 % a 51,4 % – A_{AV} ; 43,4 % a 62,1 % – A_{SS} ; 48,9 % a 56,5 % – A_{CR}).

Tabela 11.5 Percentagem de cada grupo de agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas nas três amostras da variedade *Alvarinho*, A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

	A_{AV}			A_{SS}			A_{CR}		
	V_{96}	V_{97}	V_{98}	V_{96}	V_{97}	V_{98}	V_{96}	V_{97}	V_{98}
Compostos em C_6	1,0	1,5	1,4	1,3	1,4	1,1	1,7	2,1	1,5
Álcoois	35,6	23,8	34,3	32,2	17,2	23,6	31,4	21,2	30,1
Álcoois monoterpénicos	5,9	12,4	8,8	8,8	17,0	12,3	11,9	13,8	8,2
Óxidos e dióis monoterpénicos	24,8	39,0	34,0	34,6	45,1	45,3	38,7	42,7	40,7
Norisoprenóides em C_{13}	14,7	16,0	14,4	15,2	11,9	12,2	10,3	13,5	13,5
Fenóis voláteis	6,9	6,5	6,6	7,4	6,2	5,3	5,0	5,7	5,9
Ácidos gordos voláteis	10,5	0,6	0,4	0,3	1,0	0,2	0,8	0,8	0,2
Compostos carbonilados	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
Diversos	0,4	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	0,2	0,0

O álcool benzílico e o 2-feniletanol são de longe os álcoois mais abundantes da fracção glicosilada do aroma das uvas *Alvarinho*. Os teores encontrados para a vindima de 1996 são superiores aos da fracção livre; apresentam mesmo concentrações semelhantes às das uvas mais ricas referidas por Günata *et al.* (1985a), pertencentes às castas *Muscat Ottonel* e *Riesling*. As vindimas de 1997 e 1998 apresentam, no entanto, teores bastante mais modestos, e na maior parte dos casos inferiores aos teores encontrados para a fracção livre das mesmas amostras. O álcool benzílico é sempre mais abundante que o 2-feniletanol. Nenhuma destas agliconas atinge concentrações susceptíveis de influenciar o aroma dos vinhos, mesmo que totalmente libertadas da forma ligada (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991).

Os álcoois monoterpénicos glicosilados apresentam um padrão de distribuição diferente do da fracção livre do aroma das uvas *Alvarinho*. Aqui, o composto mais abundante é o linalol (20,9 µg/L a 71,0 µg/L – A_{AV}; 73,8 µg/L a 103,6 µg/L – A_{SS}; 37,9 µg/L a 157,1 µg/L – A_{CR}) seguido pelo geraniol (19,5 µg/L a 38,1 µg/L – A_{AV}; 16,0 µg/L a 47,4 µg/L – A_{SS}; 13,6 µg/L a 41,9 µg/L – A_{CR}). Todos os monoterpénóis se apresentam em teores superiores aos da fracção livre, com excepção do citronelol. De qualquer modo, somente o linalol, nalguns casos, se encontra em teores acima do seu limiar de percepção olfactivo (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975 e 2000), embora a mistura de geraniol e linalol o possa ultrapassar sempre. Os álcoois monoterpénicos constituem assim uma reserva de aroma para os vinhos desta variedade. É importante referir que este grupo de compostos é mais abundante nas amostras da sub-região de Monção (recomendada para o cultivo desta variedade).

Os teores em óxidos e dióis monoterpénicos da fracção glicosilada são bastante superiores aos da fracção livre. Além dos compostos comuns às duas fracções serem mais abundantes, outros foram identificados apenas na fracção glicosilada. São de referir os teores elevados de (Z)-8-hidroxilinalol na fracção glicosilada, semelhantes aos referidos por Strauss *et al.* (1988) em sumos de uva da variedade *Muscat de Frontignan*. Os mesmos autores indicam teores inferiores nas variedades *Riesling* e *Gewürztraminer*, bem como Nicolini *et al.* (1996c) e Aubert *et al.* (1997) para vinhos das variedades *Müller-Thurgau* e *Muscat d'Alexandrie*, respectivamente. Apesar de nenhum destes compostos atingir o seu limiar de percepção olfactivo, podem originar ao pH dos correspondentes vinhos, compostos mais odoríferos como o óxido de rosa, o óxido de nerol, o Ho-trienol, etc. (ver ponto 3.5.2).

Os teores de compostos monoterpénicos glicosilados totais (232,4 µg/L a 511,8 µg/L – A_{AV}; 465,8 µg/L a 732,7 µg/L – A_{SS}; 348,3 µg/L a 983,7 µg/L – A_{CR}) são superiores aos publicados para algumas variedades de *Vitis vinifera* não moscatel como a *Chardonnay*, a *Müller-Thurgau* e a *Gewürztraminer* (Sefton *et al.*, 1993; Bayonove *et al.*, 1995b; Nicolini *et al.*, 1996c); os valores mais elevados de concentração para cada amostra estão mesmo ao nível dos referidos para vinhos da casta *Muscat Ottonel* (Bayonove *et al.*, 1995b).

Os teores encontrados para os norisoprenóides em C₁₃ (78,1 µg/L a 244,4 µg/L – A_{AV}; 92,8 µg/L a 257,7 µg/L – A_{SS}; 82,9 µg/L a 199,2 µg/L – A_{CR}) são muito inferiores aos referidos por Sefton *et al.* (1993) para a casta *Chardonnay*, variedade caracterizada por estes compostos, mas semelhantes aos encontrados em uvas *Muscat d'Alexandrie* (Belancic *et al.*, 1997), e mesmo superiores aos de uvas *Moscatel rosada* (Belancic *et al.*, 1997) e vinhos *Gewürztraminer*, *Muscat Ottonel* e

Emir (Bayonove *et al.*, 1995b; Cabaroglu *et al.*, 1997). Tal como referido no ponto 3.5.3, estes norisoprenóides são capazes de originar no vinho, durante a conservação, compostos muito mais odoríferos como a β -damascenona, o 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno, os 3-oxo-megastigma-4,6,8-trienos, etc..

Finalmente, os fenóis voláteis são muito mais abundantes na fracção glicosilada, mas nenhum parece atingir o seu limiar de percepção. No entanto, não existem dados sobre qualquer sinergismo que nos permita concluir sobre a sua importância sensorial, particularmente nos vinhos, onde o 4-vinilfenol e o 4-vinilguaicol são formados pelas leveduras.

Uma análise de componentes principais aplicada a todos os compostos da Tabela 11.4 com excepção do 4-terpineol por apresentar apenas teores vestigiais nalgumas amostras, permitiu extrair 7 componentes que explicam 93,0 % da variância total inicial. As primeiras 3 componentes têm em conta 81,0 % da variabilidade inicial das amostras.

A representação gráfica das três primeiras componentes principais (Figura 11.4) permite verificar que as amostras se encontram agrupadas por vindimas. A primeira componente (59,0 % da variância) permite diferenciar a vindima de 1996 das de 1997 e 1998, enquanto a componente 2 (13,1 %) mostra que as amostras da vindima de 1996 não são tão próximas umas das outras como para as vindimas de 1997 e 1998. Por outro lado, a componente 3 que apenas explica 8,8 % da variabilidade inicial das amostras permite distinguir a vindima de 1998 da de 1997 e ainda a amostra A_{AV} (correspondente a uvas cultivadas fora da sub-região recomendada) das amostras A_{SS} e A_{CR} para a vindima de 1996.

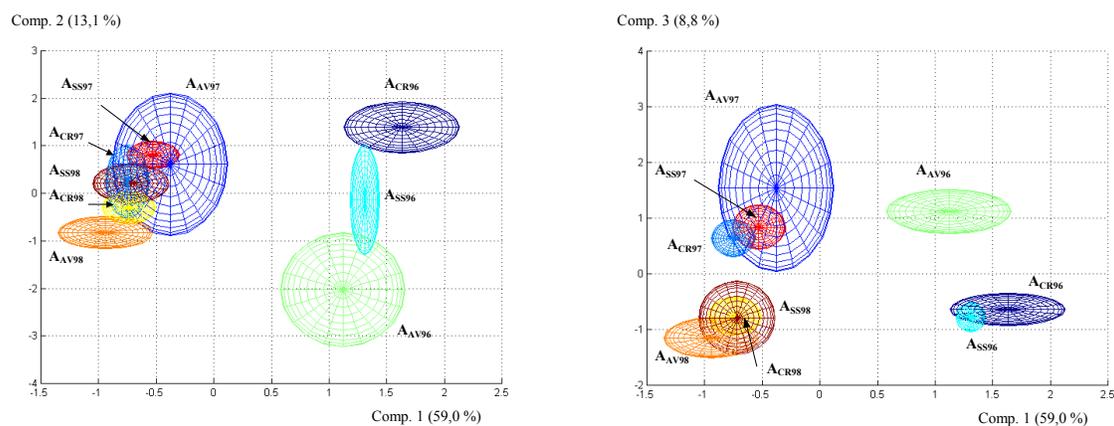


Figura 11.4 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para as agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas *Alvarinho* nas vindimas de 1996, 1997 e 1998. As elipsóides representam os limites com 95 % de confiança ($n=3$).

A distribuição das amostras no sistema de eixos representado pelas três primeiras componentes principais é em todo semelhante ao apresentado para a fracção livre do aroma, embora as vindimas de 1997 e 1998 pareçam mais próximas. De qualquer modo, as considerações apontadas no ponto 11.1.2.1 para explicar a diferenciação das amostras através dos compostos aromáticos da fracção livre continuam a ser válidas para explicar também a das amostras através das agliconas aromáticas da sua fracção glicosilada.

11.2 Mostos e Vinhos

11.2.1 Características físico-químicas

As características dos mostos no que respeita ao pH , à acidez total e ao teor em açúcares totais encontram-se sumariadas na Tabela 11.6. Também se encontra tabelado o rendimento aproximado da extracção do mosto.

Os rendimentos obtidos, em volume de mosto por massa de uvas, não estão muito longe do máximo permitido pela legislação que regulamenta a produção de *Vinho Alvarinho*, 600 mL/kg (ver ponto 2.2).

Tabela 11.6 Características gerais dos mostos *Alvarinho*

	A_{AV}	A_{SS}	A_{CR}
pH	2,99	2,97	3,03
acidez total _(ácido tartárico) /(mg/L)	10,3	6,7	6,0
teor em açúcares/(g/L)	206,8	223,6	229,5
rendimento aproximado de obtenção de mosto/(mL/kg)	571	488	523

Na Tabela 11.7 encontram-se registados os valores médios de alguns parâmetros físico-químicos referentes à análise sumária dos vinhos V_2 , data da primeira prova organoléptica (8 meses de conservação). A caracterização mais detalhada encontra-se registada no Apêndice C.

Os vinhos obtidos apresentam teor alcoólico elevado, tendo A_{SS} e A_{CR} valores superiores aos permitidos pela legislação que é de 13 % vol. (ver ponto 2.2.2). Os outros parâmetros estão de acordo com as características exigidas para vinhos *Alvarinho*.

Tabela 11.7 Características físico-químicas dos vinhos *Alvarinho* com 8 meses (V₂)

	A _{AV}	A _{SS}	A _{SE}	A _{CR}
título alcoométrico volúmico/(%)	12,6	13,5	13,5	13,9
açúcares redutores/(g/L)	1,5	3,4	3,9	2,9
acidez total(ácido tartárico)/(g/L)	11,1	7,6	7,7	6,9
acidez volátil(ácido acético)/(g/L)	0,37	0,40	0,40	0,40
<i>pH</i>	3,02	3,03	3,05	3,06

11.2.2 Caracterização aromática

11.2.2.1 Fracção livre

Na fracção livre dos mostos da variedade *Alvarinho* foram identificados 76 compostos aromáticos, que incluem 7 compostos em C₆, 18 álcoois, 3 acetatos de álcoois superiores, 7 álcoois monoterpénicos, 11 óxidos e dióis monoterpénicos, 3 norisoprenóides em C₁₃, 11 fenóis voláteis, 12 ácidos gordos voláteis, 2 compostos carbonilados, hexanoato de etilo e benzotiazol. Foram também quantificados 2 compostos desconhecidos, classificados como compostos em C₆ pela análise do seu espectro de massas (ver Apêndice G).

Nos vinhos, foram identificados e quantificados 115 compostos aromáticos englobando 5 compostos em C₆ (um deles tentativamente), 23 álcoois (6 tentativamente), 9 ésteres etílicos de ácidos gordos (4 tentativamente), 10 ésteres etílicos de ácidos fixos (7 tentativamente), 7 acetatos de álcoois superiores (2 tentativamente), 7 álcoois monoterpénicos (1 tentativamente), 14 óxidos e dióis monoterpénicos (2 tentativamente), 11 norisoprenóides em C₁₃ (2 tentativamente), 13 fenóis voláteis, 10 ácidos gordos voláteis, 4 compostos carbonilados (3 tentativamente) e ainda a pantolactona e a N-(2-feniletil)-acetamida identificadas tentativamente a partir dos seus espectros de massas. Foi ainda quantificado 1 composto desconhecido, presumivelmente norisoprenóide em C₁₃ a partir do seu espectro de massas (ver Apêndice G), e 14 outros que não foi possível identificar, chamados compostos desconhecidos.

Na Tabela 11.8 estão registados os resultados obtidos para os mostos das três amostras *Alvarinho*, A_{AV}, A_{SS} e A_{CR}, e correspondentes vinhos após 8 meses de conservação, V₂. Também se apresentam as concentrações dos compostos aromáticos encontrados nos vinhos recolhidos no final da fermentação alcoólica (V₁) e nos vinhos com 20 meses de conservação (V₃) para a amostra A_{SS}. É apresentada a concentração média (n=3) e o intervalo de confiança (95 %) para os compostos identificados e os compostos desconhecidos. É ainda referido o índice de retenção linear (coluna CP-Wax 52 CB) e o grau de certeza da sua identificação. A maioria dos compostos

foi identificada com base no tempo de retenção e no espectro de massas de compostos de referência puros; os outros foram-no a partir de índices de retenção e/ou espectros de massas publicados. Todas as concentrações estão expressas como equivalentes de 4-nonanol.

Refira-se que 15 dos compostos quantificados nos mostos não foram encontrados nos vinhos, pelo menos em concentrações que permitissem a sua identificação pelo método utilizado. São eles o hexanal, os compostos desconhecidos em C₆ (I) e (II), o (E)-2-hexenal, o 2-butoxietanol, o *o*-cresol, o *p*-cresol, o *m*-cresol, o eugenol, o ácido gerânico, os ácidos pentanóico, heptanóico e nonanóico, o feniletanal e o benzotiazol.

Nos mostos foram também identificados 13 compostos aromáticos, embora em teores insignificantes, que não tinham sido detectados nas uvas. São eles o (E)-3-hexeno-1-ol, o 2-metil-1-propanol, o 1-heptanol, o 4-terpineol, o *exo*-2-hidroxi-1,8-cineol, o 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol, o (E)-8-hidroxilinalol, o 4-etilfenol, o 4-vinilfenol e os ácidos acético, butanóico, isovalérico e pentanóico (ver Tabela 11.2 e Tabela 11.8). Todos os compostos identificados nas uvas estavam também presentes nos mostos.

Compostos nos sumos de uva, mostos e vinhos

Os procedimentos adoptados na obtenção dos mostos (ver subcapítulo 7) são muito menos favoráveis à extracção dos compostos aromáticos da uva do que os utilizados em laboratório para preparar os sumos (ver ponto 8.2.4.2), já que há menor dilaceração das películas, ricas em compostos aromáticos, por um lado, e menores rendimentos de extracção do líquido, por outro. Na Tabela 11.1 e na Tabela 11.6 pode-se verificar que os rendimentos médios de obtenção de sumo foram ligeiramente superiores aos da extracção dos mostos, sendo de 646 mL/kg no primeiro caso e de 527 mL/kg para o segundo.

Na Figura 11.5 são apresentadas sob a forma de histograma as concentrações dos diversos grupos de compostos aromáticos nos sumos de uva e nos mostos para as três amostras de *Alvarinho*, constantes da Tabela 11.8. Os compostos em C₆ e os compostos diversos não são propositadamente apresentados já que no primeiro caso há uma diferença de concentrações tão grande que dificultaria a leitura do gráfico e no segundo, apenas se detectaram vestígios de benzotiazol.

Tabela 11.8 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Alvarinho* para a vindima de 1998

IR	A _{AV}		A _{SS}			A _{SE}		A _{CR}		evidência	
	M	V ₂	M	V ₁	V ₂	V ₃	M	V ₂			
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±			
Compostos em C₆											
hexanal	16,1	9,9	11,5	1,7	--	--	--	12,6	3,0	--	a
<i>dexonhicedo</i> C ₆ (I)*	1,4	2,7	0,6	0,3	--	--	--	0,6	0,3	--	c
<i>dexonhicedo</i> C ₆ (II)*	2,2	1,2	4,0	1,4	--	--	--	3,8	0,8	--	c
(E)-2-hexenal	82,5	30,2	180,7	27,3	--	--	--	164,4	25,8	--	a
1-hexanol	180,4	64,0	806,2	77,1	739,5	132,0	770,0	91,3	18,2	686,9	221,3
(E)-3-hexeno-1-ol	2,8	1,0	54,3	5,3	1,0	0,1	57,6	0,9	0,4	44,8	16,9
(Z)-3-hexeno-1-ol	69,8	33,3	96,9	9,5	29,5	2,0	71,3	23,0	12,1	62,6	29,5
(E)-2-hexeno-1-ol	123,5	57,2	--	--	115,6	1,5	0,2	104,7	34,7	--	a
(Z)-2-hexeno-1-ol	1,1	0,3	1,2	0,4	0,5	0,1	0,8	0,4	0,3	0,7	0,3
total	479,6	958,6	439,2	1018,4	858,2	888,9	901,2	401,7	795,0		
Alcoois											
2-metil-3-buteno-2-ol	--	?	--	?	3,7	0,9	2,8	--	4,4	4,5	?
2-metil-1-propanol	3,3	1,9	1733,5	183,3	1,4	1,2	1435,0	0,9	1,2	1126,9	1342,8
1-butanol	1,6	1,1	48,4	4,8	0,7	0,4	68,6	0,4	0,4	52,7	85,3
1-penteno-3-ol	1,6	0,5	<i>ref.</i>	<i>ref.</i>	1,1	0,5	<i>ref.</i>	1,0	1,3	<i>ref.</i>	<i>ref.</i>
4-metil-2-pentanol	14,5	6,3	56,7	8,0	12,3	0,6	53,9	11,4	5,2	48,7	50,0
2-metil-1-butanol	8,3	5,6	**	**	3,7	1,1	**	1,8	1,0	**	**
3-metil-1-butanol	25,1	18,3	78960,6	3709,4	13,7	1,9	74488,5	5,9	3,8	72675,4	67852,1
3-metil-3-buteno-1-ol	0,4	0,2	6,1	0,4	0,1	0,0	5,5	0,1	0,0	5,0	5,7
1-pentanol	1,5	1,1	14,4	1,1	0,9	0,1	11,6	0,6	0,2	9,9	15,2
4-metil-1-pentanol	--	--	19,0	4,2	--	--	37,5	--	--	31,7	20,9
(Z)-2-penteno-1-ol	1,9	1,3	1,0	0,4	1,3	0,4	0,7	1,2	1,1	0,4	0,7
3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol	0,3	0,2	1,9	0,4	0,4	0,2	2,3	0,3	0,2	1,4	1,8
3-metil-1-pentanol	--	--	53,7	3,5	--	--	140,3	--	--	121,2	34,8
3-etoxi-1-propanol	--	--	108,1	10,6	--	--	75,5	--	--	58,6	127,9
2-butoxicianol	0,2	0,1	--	--	0,2	0,0	--	0,1	0,0	--	--
1-octeno-3-ol	1,8	0,8	1,2	0,2	1,0	0,3	0,7	0,9	0,2	1,2	0,5
1-heptanol	0,2	0,1	41,1	1,4	0,2	0,1	13,7	0,2	0,2	12,6	7,5

Tabela 11.8 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Abrinho* para a vindima de 1998

IR	AAV			ASS			ASSE			ACR		
	M	V ₂		M	V ₁	V ₂	V ₂	V ₃	M	V ₂		
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±		C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±					
Álcoois (cont.)												
1541	--	1,8 0,5	--	--	1,5 0,7	2,7 5,1	1,8 0,4	1,5 1,1	--	1,8 0,4	--	2,2 1,6
1552	0,3 0,0	8,7 0,8	0,2 0,1	6,2 1,6	8,3 0,6	7,7 1,2	8,8 0,5	7,7 1,2	0,2 0,1	8,8 0,5	0,2 0,1	7,8 1,0
1709	--	80,8 7,6	--	135,2 25,3	98,5 20,6	87,1 8,3	95,4 23,0	87,1 8,3	--	95,4 23,0	--	54,1 36,0
1869	4,0 0,7	10,8 3,6	3,0 0,4	5,9 1,2	13,7 1,8	36,4 3,2	164,2 44,9	36,4 3,2	2,0 1,5	164,2 44,9	2,0 1,5	9,5 2,5
1908	28,9 5,1	211,67,5 4985,5	9,4 0,9	20507,9 4319,5	15894,8 6174,5	16464,7 8149,2	26742,1 6812,7	16464,7 8149,2	7,3 2,5	26742,1 6812,7	7,3 2,5	16610,0 5182,0
2141	0,1 0,3	--	0,2 0,0	--	--	--	--	--	0,2 0,1	--	0,2 0,1	--
3008	--	68,4 30,5	--	61,7 25,4	123,0 30,0	142,9 31,9	132,3 70,3	142,9 31,9	--	132,3 70,3	--	98,3 44,3
total	94,0	102383,7	49,8	97052,2	89180,7	83727,2	10294,7	83727,2	34,5	10294,7	34,5	86366,5
Ésteres etílicos de ácidos gordos												
1032	--	124,4 15,7	--	221,4 19,4	211,2 28,6	196,2 14,9	197,6 55,4	196,2 14,9	--	197,6 55,4	--	246,6 12,4
1049	--	1,8 0,7	--	rest.	5,1 2,5	12,9 0,9	4,8 0,4	12,9 0,9	--	4,8 0,4	--	2,8 1,5
1066	--	7,8 1,1	--	1,8 0,5	11,3 0,8	28,2 1,5	10,5 2,0	28,2 1,5	--	10,5 2,0	--	9,3 1,7
1234	rest.	324,9 26,9	0,1 0,0	513,6 75,5	488,5 46,4	462,5 49,1	471,2 15,3	462,5 49,1	rest.	471,2 15,3	rest.	621,9 75,8
1434	--	510,4 25,0	--	577,8 91,0	672,7 170,3	664,2 71,2	687,4 101,0	664,2 71,2	--	687,4 101,0	--	861,9 247,3
1636	--	155,6 11,5	--	169,9 17,9	240,1 104,9	171,2 10,4	214,0 56,1	171,2 10,4	--	214,0 56,1	--	256,7 98,1
1688	--	93,7 6,6	--	42,9 6,0	67,5 28,2	48,5 5,7	40,1 72,8	48,5 5,7	--	40,1 72,8	--	55,4 18,3
1782	--	1,7 0,4	--	0,5 0,4	2,8 0,8	5,9 0,1	3,3 1,2	5,9 0,1	--	3,3 1,2	--	1,2 0,4
1855	--	6,1 0,6	--	9,7 1,0	6,3 4,6	5,7 1,6	4,8 2,8	5,7 1,6	--	4,8 2,8	--	8,3 5,1
total	rest.	1226,4	0,1	1537,6	1705,5	1595,3	1633,7	1595,3	vest.	1633,7	vest.	2064,1
Ésteres etílicos de ácidos fixos												
1267	--	9,1 4,3	--	--	9,6 0,0	39,6 4,9	9,6 2,6	39,6 4,9	--	9,6 2,6	--	6,0 4,4
1338	--	635,6 31,8	--	188,4 33,8	437,7 72,9	478,6 73,0	463,4 180,4	478,6 73,0	--	463,4 180,4	--	573,2 132,5
1512	--	71,2 8,6	--	77,1 14,7	58,4 7,9	59,3 5,7	61,1 21,2	59,3 5,7	--	61,1 21,2	--	98,7 61,1
1574	--	4,2 0,2	--	rest.	3,1 0,2	11,6 0,8	3,0 0,2	11,6 0,8	--	3,0 0,2	--	3,3 0,9
1618	--	3,1 0,6	--	1,6 1,3	4,4 1,3	11,9 0,4	3,4 0,6	11,9 0,4	--	3,4 0,6	--	4,8 0,9
1672	--	977,2 77,9	--	27,5 9,1	966,3 101,5	4569,4 426,1	886,5 80,2	4569,4 426,1	--	886,5 80,2	--	758,7 68,2
1774	--	11,2 0,5	--	rest.	8,2 1,1	24,5 0,6	7,2 1,1	24,5 0,6	--	7,2 1,1	--	12,2 2,7
2037	--	3609,2 243,6	--	39,1 13,0	1248,8 108,7	6162,3 479,2	1200,9 420,9	6162,3 479,2	--	1200,9 420,9	--	1152,1 91,7

Tabela 11.8 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Alvarinho* para a vindima de 1998

IR	A _{AV}			A _{SS}			A _{SE}			A _{CR}		
	M	V ₂		M	V ₁	V ₂	V ₂	V ₃	M	V ₂	V ₂	
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±		C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±
Ésteres etílicos de ácidos fixos (cont.)												
tartarato de dietilo	--	4,0 1,6	--	--	10,6 5,2	186,8 16,3	12,9 5,2	8,0 4,1	--	--	8,0 4,1	c
succinato de monoetil	--	2215,1 947,8	--	105,8 81,4	3305,1 604,4	8940,2 1321,3	2864,2 1208,0	2544,1 125,0	--	--	2544,1 125,0	a
<i>total</i>	0,0	7539,9	0,0	439,5	6052,2	20484,2	5512,2	5161,1	0,0	0,0	5161,1	
Acetatos álcoois superiores												
acetato de isobutilo	--	19,8 6,9	--	40,8 13,3	16,9 12,0	4,2 3,1	13,0 10,1	40,3 19,3	--	--	40,3 19,3	a
acetato de butilo	<i>neg.</i>	6,7 1,0	<i>neg.</i>	3,0 1,3	1,5 1,0	--	1,7 1,9	4,4 2,5	<i>neg.</i>	<i>neg.</i>	4,4 2,5	a
acetato de 3-metilbutilo	0,2 0,0	701,4 120,1	0,5 0,0	1567,5 150,2	823,5 36,8	168,4 4,1	776,7 111,0	1584,6 344,8	0,3 0,1	0,3 0,1	1584,6 344,8	a
acetato de hexilo	0,1 0,1	56,9 1,8	0,1 0,0	151,5 13,9	64,5 8,8	8,6 1,3	64,4 4,5	108,4 19,2	<i>neg.</i>	<i>neg.</i>	108,4 19,2	a
acetato de (Z)-3-hexenilo	--	1,2 0,2	--	3,0 0,5	1,3 0,2	<i>neg.</i>	1,5 0,6	2,9 0,3	--	--	2,9 0,3	c
acetato de 2-feniletilo	--	152,4 4,5	--	325,1 7,7	189,4 10,1	41,8 2,6	170,9 24,5	279,9 27,8	--	--	279,9 27,8	a
acetato de triptofilo	--	--	--	20,5 2,0	3,9 1,7	0,3 0,1	3,5 0,5	5,2 1,1	--	--	5,2 1,1	c
<i>total</i>	0,3	938,4	0,6	2111,4	1101,0	223,3	1031,7	2025,7	0,3	0,3	2025,7	
Álcoois monoterpênicos												
linalol	2,2 0,3	27,3 1,4	3,4 0,7	39,9 3,7	78,4 5,5	12,0 1,5	85,8 6,3	49,6 8,1	1,4 0,1	1,4 0,1	49,6 8,1	a
4-terpineol	0,3 0,1	0,6 0,3	0,2 0,1	0,9 0,2	0,8 0,4	0,9 0,6	0,8 0,3	0,4 0,3	<i>neg.</i>	<i>neg.</i>	0,4 0,3	a
Ho-trienol	2,0 1,2	35,6 6,2	2,3 1,1	25,5 2,3	60,8 15,9	54,0 4,0	61,2 3,3	44,0 11,4	2,2 0,8	2,2 0,8	44,0 11,4	a
α-terpineol	0,3 0,1	23,9 1,9	0,6 0,2	11,8 2,1	67,8 8,3	72,7 8,9	68,5 7,4	41,1 11,9	0,4 0,1	0,4 0,1	41,1 11,9	a
citronelol	0,1 0,1	2,5 0,6	--	7,3 1,4	4,0 0,8	0,7 0,2	4,0 0,9	3,0 1,8	<i>neg.</i>	<i>neg.</i>	3,0 1,8	a
nerol	0,2 0,1	3,0 1,3	0,2 0,1	1,2 0,4	5,7 2,1	?	2,8 0,2	3,1 1,7	0,2 0,0	0,2 0,0	3,1 1,7	a
geraniol	2,8 0,5	?	2,5 0,3	8,3 1,8	?	3,3 0,5	21,2 13,8	?	2,2 0,4	2,2 0,4	?	a
<i>total</i>	7,9	92,9	9,2	94,9	217,5	143,6	244,3	141,2	6,4	6,4	141,2	
Óxidos e dióis monoterpênicos												
óxido furânico de linalol, <i>trans</i> -	0,4 0,1	9,7 3,6	0,2 0,1	1,2 0,5	13,6 5,8	36,8 4,7	17,7 4,2	17,0 3,8	0,2 0,0	0,2 0,0	17,0 3,8	a
óxido furânico de linalol, <i>cis</i> -	0,2 0,1	2,4 0,3	0,2 0,2	0,6 0,0	3,6 0,9	12,7 1,4	5,4 1,6	3,0 1,3	0,1 0,1	0,1 0,1	3,0 1,3	a
óxido de nerol	--	8,2 1,2	--	6,5 0,8	11,6 1,7	26,8 0,3	12,2 2,5	9,9 3,4	--	--	9,9 3,4	c
óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> -	6,4 1,5	17,2 1,9	3,3 1,9	7,0 3,5	7,0 1,1	12,2 2,1	12,0 2,0	12,3 1,7	3,4 0,8	3,4 0,8	12,3 1,7	a
óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> -	0,9 0,3	1,1 0,3	0,4 0,3	<i>neg.</i>	0,5 0,2	<i>neg.</i>	0,9 0,7	0,7 0,2	0,3 0,1	0,3 0,1	0,7 0,2	a
<i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol	0,1 0,1	--	--	--	--	--	--	--	<i>neg.</i>	<i>neg.</i>	--	a

Tabela 11.8 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Alvarinho* para a vindima de 1998

IR	AAV			Ass			ASSE			ACR										
	M	V ₂	V ₃	M	V ₁	V ₂	M	V ₂	M	V ₂	M	V ₂								
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±								
Óxidos e dióis monoterpênicos (cont.)																				
3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol	1935	10,3	2,7	70,6	154	13,0	11,5	64,9	31,7	217,1	17,3	189,7	32,0	211,9	39,2	12,5	5,0	209,4	19,5	a
hidrato de linalol	1967	--	--	5,1	1,9	--	--	0,6	1,0	15,1	5,9	41,7	0,9	22,1	5,6	--	--	11,9	2,3	a
hidrato de terpena	2087	--	--	rest.	--	--	--	3,2	1,1	3,2	1,1	13,3	1,6	2,5	0,5	--	--	2,7	0,8	c
3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol	2121	0,6	0,3	5,8	1,8	1,7	1,1	3,9	1,1	12,3	6,0	14,3	3,9	13,4	2,1	1,3	0,5	11,9	5,0	a
hidrato de citronelol	2196	--	--	0,8	0,5	--	--	0,7	0,4	0,7	0,4	2,4	1,0	0,8	0,8	--	--	0,6	0,3	a
8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol	2197	rest.	rest.	0,7	0,1	--	--	0,6	0,5	1,9	0,9	1,2	0,7	3,2	0,8	--	--	1,6	0,1	a
(E)-8-hidroxilinalol	2265	rest.	rest.	?	?	rest.	?	?	?	?	?	3,4	2,5	6,3	2,7	rest.	?	?	?	a
(Z)-8-hidroxilinalol	2302	0,1	0,0	1,1	0,5	--	--	2,0	1,0	15,8	4,2	30,0	3,7	102,0	12,5	--	--	11,4	0,9	a
ácido gerânico	2342	1,0	0,8	--	--	0,5	0,3	--	--	--	--	--	--	--	--	0,6	0,2	--	--	a
p-1-menteno-7,8-diol	2517	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	rest.	rest.	--	--	--	--	a
total		20,0		122,7		19,3		87,3		302,4		384,5		410,4		18,4		292,4		
Norisoprenóides em C₁₃																				
vitspirano I	1524	--	--	1,0	0,4	--	--	--	--	2,1	0,5	9,0	0,5	2,6	0,9	--	--	1,8	0,5	a
vitspirano II	1527	--	--	0,8	0,2	--	--	--	--	1,8	1,1	7,3	0,9	2,5	0,8	--	--	1,5	0,4	a
1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno	1741	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,6	0,3	rest.	rest.	--	--	--	--	c
β-damasconona	1816	--	--	2,1	0,2	--	--	5,3	0,8	3,4	0,2	1,1	0,3	2,9	0,2	--	--	2,3	0,7	b,c
3-hidroxi-β-damascona	2329	--	--	0,4	2,4	--	--	0,9	0,1	0,7	0,2	--	--	9,5	2,6	--	--	rest.	rest.	a
dexonheptido C ₁₃ (I)*	2368	--	--	1,1	1,6	--	--	--	--	4,8	0,5	10,4	3,1	8,7	2,4	--	--	3,9	3,1	a
3-oxo-α-ionol	2628	0,2	0,1	8,2	2,6	--	--	3,0	1,8	7,0	0,7	10,6	2,5	17,2	2,9	0,1	0,0	8,4	2,7	a
3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol	2654	--	--	1,1	1,0	--	--	--	--	0,8	0,5	rest.	rest.	2,2	1,3	--	--	0,6	0,4	a
3-hidroxi-β-ionona	2675	0,2	0,1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,1	0,6	--	--	a
3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol	2702	--	--	0,6	0,1	--	--	0,9	0,3	0,9	0,3	0,6	0,5	3,0	0,8	--	--	rest.	rest.	a
3-hidroxi-5,6-epoxi-β-ionona	2721	0,2	0,0	--	--	--	--	rest.	rest.	rest.	rest.	rest.	rest.	0,6	0,8	rest.	rest.	--	--	a
3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol	2742	--	--	0,3	1,4	--	--	0,7	0,1	0,7	0,1	0,8	0,2	8,1	2,1	--	--	rest.	rest.	a
vomifolol	3139	--	--	rest.	rest.	--	--	rest.	rest.	rest.	rest.	0,6	0,2	1,8	1,2	--	--	0,7	0,4	a
total		0,6		15,6		0,0		9,2		22,2		41,0		59,1		0,2		19,2		

Tabela 11.8 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Alvarinho* para a vindima de 1998

IR	Ass												evidência						
	AAV			V ₁			V ₂			V ₃				ASSE			ACR		
	M	C/(µg/L) ±	V ₂	M	C/(µg/L) ±	V ₁	M	C/(µg/L) ±	V ₂	M	C/(µg/L) ±	V ₃		M	C/(µg/L) ±	V ₂	M	C/(µg/L) ±	V ₂
Ácidos gordos voláteis (cont.)																			
2169	2,4	1,5	--	2,4	0,8	--	2,4	0,8	--	--	--	--	--	--	--	2,1	0,4	--	<i>a</i>
2269	0,4	0,2	1193,6	822	0,9	0,4	1739,8	849	1542,7	311,6	1222,2	71,9	1292,6	143,0	0,6	0,1	1579,7	358,6	<i>a</i>
2481	0,7	0,8	12,2	3,0	0,8	0,2	27,4	5,2	13,7	4,9	4,1	1,5	15,3	1,6	0,5	0,3	17,3	6,4	<i>a</i>
2903	1,9	1,4	<i>rest.</i>		2,7	1,3	1,9	2,2	<i>rest.</i>		<i>rest.</i>		<i>rest.</i>		1,8	1,1	<i>rest.</i>		<i>a</i>
total	21,0		7440,6		17,6		8905,4		9055,7		7749,9		8219,1		15,1		10392,9		
Compostos carbonilados																			
1386	--		2,1	0,3	--		2,4	0,2	2,7	0,5	2,7	0,2	2,6	0,4	--		1,8	0,5	<i>b, c</i>
1471	--		1,6	0,4	--		--		0,6	0,1	6,8	0,9	0,6	0,5	--		0,8	0,7	<i>c</i>
1517	5,5	2,1	7,6	0,3	3,7	0,2	8,3	2,0	7,9	0,8	7,4	0,1	8,1	3,6	3,3	1,0	7,5	4,7	<i>a</i>
1640	0,3	0,2	--		0,3	0,2	--		--		--		--		0,7	0,5	--		<i>a</i>
1703	--		26,9	1,1	--		27,6	8,1	27,2	5,1	22,4	1,9	19,4	37,1	--		26,0	13,7	<i>c</i>
total	5,8		38,2		4,0		38,3		38,4		39,3		30,7		4,0		36,1		
Diversos																			
1950	<i>rest.</i>		--		--		--		--		--		--		<i>rest.</i>		--		<i>a</i>
2026	--		6,6	0,6	--		2,2	1,1	4,8	1,2	7,8	2,4	3,9	0,7	--		4,7	2,6	<i>c</i>
2575	--		90,6	10,2	--		46,7	13,3	53,5	8,2	41,9	3,3	44,6	9,6	--		21,2	9,4	<i>c</i>
total	<i>rest.</i>		97,2		0,0		48,9		58,3		49,7		48,5		<i>rest.</i>		25,9		
Compostos desconhecidos																			
1522	--		6,4	0,4	--		14,4	1,8	9,5	1,2	8,4	0,2	10,2	3,4	--		7,1	3,1	
1538	--		46,1	2,7	--		7,1	1,3	34,9	4,2	54,7	6,2	35,6	7,3	--		35,8	8,8	
1564	--		20,5	2,5	--		2,7	1,1	13,3	2,8	19,4	4,5	13,9	2,0	--		16,4	4,7	
1695	--		7,8	1,0	--		18,3	3,1	18,6	1,0	14,7	1,7	18,7	1,2	--		15,7	2,4	
1797	--		383,9	31,3	--		1186,2	332,6	394,2	41,8	137,4	12,1	367,4	85,7	--		350,1	191,2	
1854	--		321,7	26,3	--		25,2	6,7	22,9	4,2	20,1	0,6	21,1	7,5	--		40,7	23,4	
1887	--		9,0	2,1	--		4,0	2,9	6,8	1,7	7,6	1,0	6,1	0,6	--		7,3	2,9	
2096	--		28,7	3,4	--		11,6	1,7	15,0	2,1	20,5	1,8	16,0	1,3	--		28,3	2,0	
2118	--		87,7	16,5	--		98,4	27,2	88,3	5,8	126,9	19,9	103,5	44,6	--		110,2	35,8	
2157	--		402,0	24,7	--		7,3	2,8	292,1	14,7	534,8	89,0	278,0	74,5	--		331,2	145,3	

Tabela 11.8 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração livre do aroma dos mostos (M) e dos vinhos V₁, V₂ e V₃ da casta *Alvarinho* para a vindima de 1998

IR	A _{AV}			A _{SS}			A _{SE}			A _{CR}		
	M	V ₂		M	V ₁	V ₂	V ₂	V ₃	M	M	V ₂	V ₂
	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±		C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±	C/(µg/L) ±				
Compostos desconhecidos (cont.)												
desconhecido 11	--	485,6 24,9	--	--	64,1 15,3	317,0 17,1	269,2 45,5	309,5 135,5	--	--	364,8 199,0	
desconhecido 12	--	395,1 54,6	--	--	246,6 21,4	250,6 52,6	207,1 34,2	234,8 49,7	--	--	177,9 59,6	
desconhecido 13	--	1,4 0,9	--	--	0,5 0,4	3,0 1,0	4,4 2,1	13,7 4,1	--	--	1,0 2,2	
desconhecido 14	--	24,9 7,5	--	--	--	11,9 2,5	24,5 3,2	11,6 5,3	--	--	27,3 7,3	
total	0,0	2220,8	0,0	1686,4	1478,1	1440,1	1449,7	1440,1	0,0	0,0	1513,8	
T total	634,7	123173,6	543,4	113395,3	110191,6	116871,5	116871,5	121007,4	483,9	483,9	108977,9	
T total - (2-metil-1-butanol + 3-metil-1-butanol + 2-feniletanol)	572,4	23045,5	516,6	18398,9	22659,5	34734,5	34734,5	21589,9	468,9	468,9	24515,8	

IR, índice de retenção linear em coluna CP-Wax 52 CB (50 m x 0,25 mm; df = 0,2 µm)

n.e., vestígios

--, não detectado nas condições de análise

‡, impossível quantificar devido a co-eluição com outro composto/impureza

a, identificação por comparação com tempo de retenção e espectro de massas de composto de referência

b, identificação por comparação com índices de retenção publicados na literatura

c, identificação por comparação com espectros de massas publicados na literatura

*, suposição a partir do espectro de massas

**, co-eluído com 3-metil-1-butanol

Pode-se constatar que as três amostras *Alvarinho* têm comportamento geral muito semelhante, apresentando menores teores de compostos aromáticos nos mostos do que nos sumos de uva correspondentes. No entanto, os óxidos e dióis monoterpênicos e os ácidos gordos voláteis são mais abundantes nos mostos do que nos sumos, tal como também foi observado para as amostras da variedade *Loureiro* (ponto 10.2.2.1).

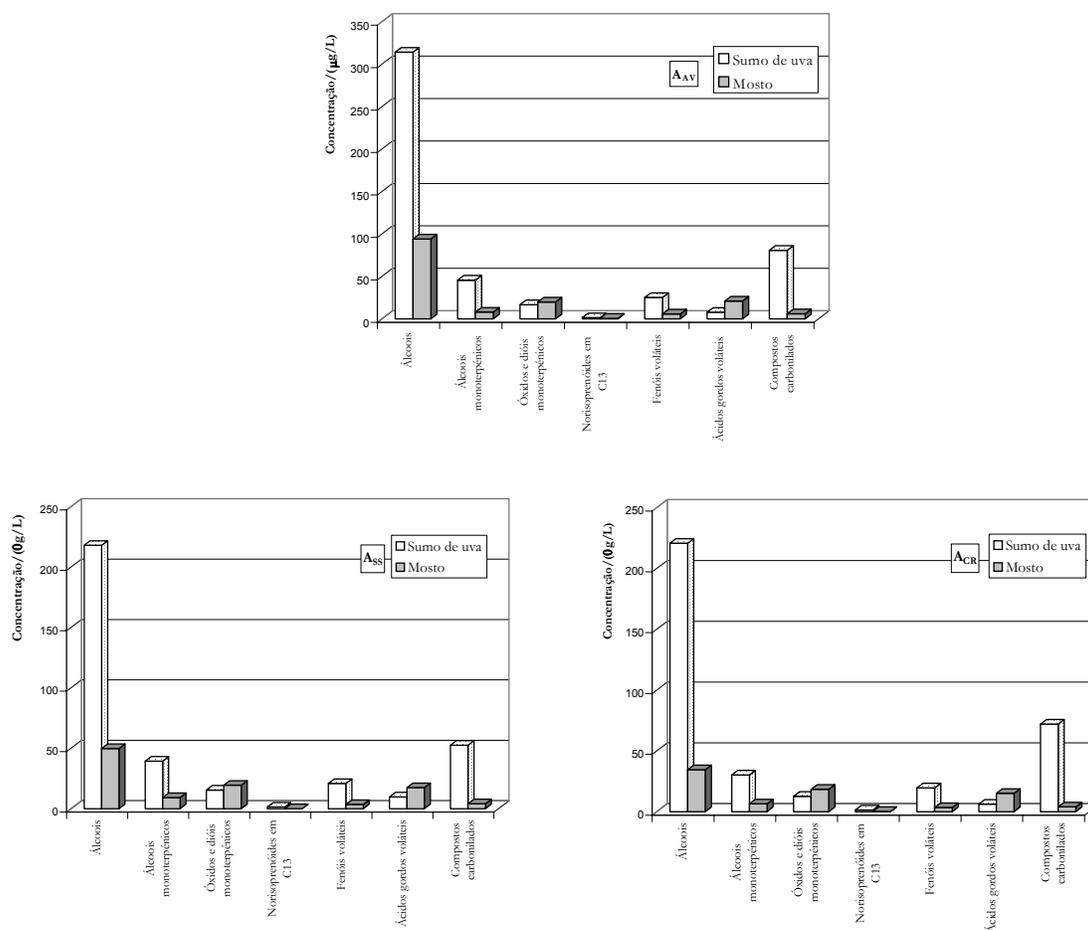


Figura 11.5 Concentração de cada grupo de compostos aromáticos nos sumos de uva e nos mostos das amostras *Alvarinho*, A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} .

Individualmente, os compostos seguem a tendência do grupo onde estão inseridos, havendo contudo algumas exceções. O 2-metil-1-propanol, o 4-metil-2-pentanol, o 2-metil-1-butanol, o 3-metil-1-butanol (para A_{AV} e A_{SS}), o 1-heptanol, o 4-terpineol, o Ho-trienol, o 4-etilfenol, o 4-vinilfenol e o benzaldeído são ligeiramente mais abundantes nos mostos, enquanto o isômero

trans do óxido pirânico de linalol, o (*Z*)-8-hidroxicinalol e o ácido gerânico estão presentes em concentrações um pouco mais elevadas nos sumos de uva.

Os compostos que apresentam diferenças mais significativas entre os sumos de uva e os mostos são o álcool benzílico (110,1/4,0 $\mu\text{g/L}$ – A_{AV} ; 88,8/3,0 $\mu\text{g/L}$ – A_{SS} ; 93,3/2,0 $\mu\text{g/L}$ – A_{CR}) e o feniletanal (78,4/0,3 $\mu\text{g/L}$ – A_{AV} ; 51,2/0,3 $\mu\text{g/L}$ – A_{SS} ; 70,6/0,7 $\mu\text{g/L}$ – A_{CR}). Também o 2-feniletanol e o geraniol estão muito menos concentrados nos mostos. Por outro lado, dos óxidos e dióis terpénicos é o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol (0,9/10,3 $\mu\text{g/L}$ – A_{AV} ; 2,4/13,0 $\mu\text{g/L}$ – A_{SS} ; 1,2/12,5 $\mu\text{g/L}$ – A_{CR}) que mais contribui para os maiores teores deste grupo nos mostos. Refira-se ainda que o benzaldeído foi sempre cerca de duas vezes mais abundante nos mostos do que nos sumos.

Na Tabela 11.8 pode-se verificar que os compostos em C_6 são sempre muito mais abundantes nos sumos de uva obtidos laboratorialmente do que nos mostos extraídos na adega, principalmente os aldeídos, hexanal e (*E*)-2-hexenal, e em muito menor extensão os compostos desconhecidos (*I*) e (*II*). Por outro lado, o 1-hexanol, o (*Z*)-3-hexeno-1-ol e o (*E*)-2-hexeno-1-ol abundam mais nos mostos.

O tratamento aplicado às uvas para obtenção dos sumos e dos mostos permite explicar as diferenças encontradas para os aldeídos em C_6 . No primeiro caso houve dilaceração completa das películas ricas em ácidos gordos polinsaturados, precursores destes compostos, enquanto no caso da obtenção dos mostos a dilaceração foi muito mais ligeira. Por outro lado, a aplicação de SO_2 aquando da obtenção dos mostos impediu, em parte, a actuação das enzimas responsáveis pela formação destes compostos. O facto dos mostos terem sido congelados apenas ao fim de algumas horas após a sua obtenção permitiu também que parte dos aldeídos fosse reduzida aos álcoois correspondentes (Cordonnier, 1989); além disso, as temperaturas de manipulação dos mostos, antes da congelação, foram superiores às aplicadas no processo de extracção laboratorial dos sumos, o que terá favorecido a velocidade da reacção.

Nenhum dos aldeídos em C_6 foi detectado nos vinhos já que a actividade álcool-desidrogenase da levedura catalisa a sua redução em álcoois. Assim, verifica-se um aumento substancial do teor em (*E*)-3-hexeno-1-ol, em (*Z*)-3-hexeno-1-ol e principalmente em 1-hexanol, do mosto para o vinho. Por outro lado, o (*E*)-2-hexeno-1-ol deixou de ser detectado. A concentração total deste grupo de compostos aumentou do mosto para o vinho.

A Tabela 11.8 permite ainda verificar que, para a amostra A_{SS} , os compostos de origem varietal (monoterpenos e norisoprenóides em C_{13}) apresentam concentrações mais elevadas no final da fermentação do que nos mostos correspondentes. Em geral, todos os compostos apresentam a mesma tendência, sendo no entanto de referir, no caso dos terpenos, os incrementos de linalol, de Ho-trienol, de α -terpineol e de 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol por serem os mais elevados. Em relação aos norisoprenóides em C_{13} foram detectados a β -damascenona, a 3-hidroxi- β -damascona e o 3-oxo- α -ionol, inicialmente ausentes no mosto pelo menos em concentrações quantificáveis pelo método usado. O aumento da concentração destes aromas varietais pode ser explicado, por um lado, pela hidrólise ácida e/ou enzimática dos seus precursores e, por outro, pelos rearranjos químicos sofridos ao pH do mosto/vinho por alguns dos compostos presentes na forma livre e/ou na forma de glicosilada (ver pontos 3.5.2 e 3.5.3).

Refira-se ainda que os vinhos *Alvarinho* têm um perfil monoterpénico diferente do dos sumos de uva, apresentando maiores teores de linalol do que de geraniol.

Compostos aromáticos nos vinhos com 8 meses

Na Figura 11.6 está representada a concentração total de cada grupo de compostos aromáticos das amostras A_{AV} , A_{SS} , A_{SSE} e A_{CR} para os vinhos com 8 meses de conservação. Não são apresentadas as concentrações dos ésteres etílicos de ácidos fixos nem dos ácidos gordos voláteis, por uma questão de simplificação na leitura do gráfico; além disso, a concentração dos álcoois não inclui a contribuição do 2-metil-1-butanol, do 3-metil-1-butanol e do 2-feniletanol, já que apresentam teores bastante superiores aos dos outros compostos, o que tornava difícil a interpretação do gráfico.

Pode verificar-se que o vinho A_{CR} é o mais rico em ésteres etílicos de ácidos gordos e em acetatos de álcoois superiores, enquanto o vinho A_{AV} é o mais pobre nesses dois grupos bem como em compostos monoterpénicos, incluindo álcoois, óxidos e dióis. Os álcoois, por seu turno, são mais abundantes na amostra A_{AV} , apresentando todavia teores inferiores a 300 mg/L, o que parece contribuir favoravelmente para o aroma dos vinhos *Alvarinho* (Rapp e Mandery, 1986; Rapp e Versini, 1995). No entanto, as concentrações totais dos álcoois devem ser tomadas com cautela já que é elevado o erro associado à determinação do 2-metil-1-butanol, do 3-metil-1-butanol e do 2-feniletanol pelo método utilizado. Por outro lado este método também não é o mais adequado à quantificação dos álcoois de cadeia mais curta, mais polares, pelo que deveriam ser doseados directamente a partir do vinho.

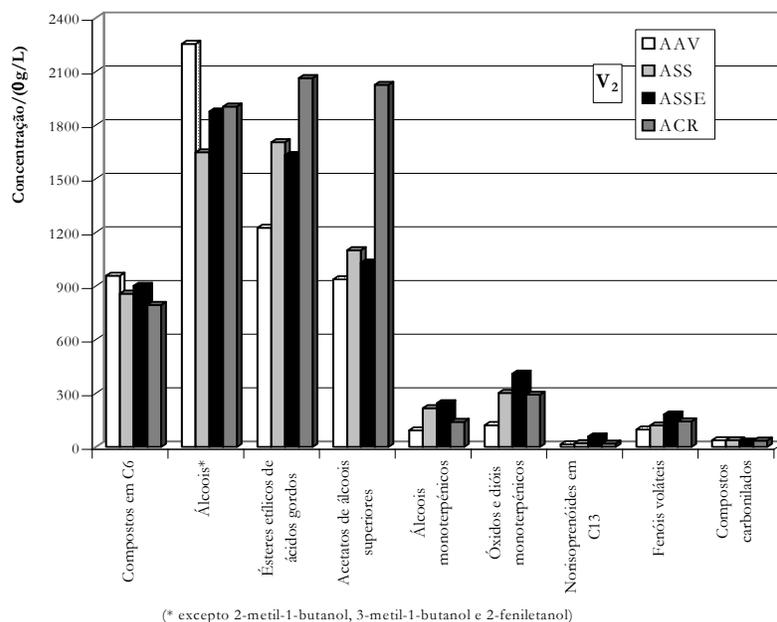


Figura 11.6 Concentração de cada grupo de compostos aromáticos nos vinhos A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} da casta *Alvarinho* com 8 meses de conservação (V_2).

Dos ésteres, o hexanoato de etilo e o octanoato de etilo contribuem para o aroma de todos os vinhos V_2 *Alvarinho*, por se encontrarem acima do seu limiar de percepção (ver Tabela 3.10). Também o acetato de isoamilo, que apresenta teores cerca de duas vezes superiores aos máximos referidos por Etiévant (1991) para vinhos brancos, possui concentrações próximas do seu limiar de percepção.

O linalol, principalmente para A_{SS} , está presente em teores (78,4 $\mu\text{g/L}$ para A_{SS} e 85,8 $\mu\text{g/L}$ para A_{SSE}) próximos do seu limiar de percepção olfactiva que é de 50 $\mu\text{g/L}$ a 100 $\mu\text{g/L}$ (Terrier, 1972; Meilgaard, 1975; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975 e 2000). O Ho-trienol e o α -terpineol, também especialmente para A_{SS} , possuem teores que são cerca de metade dos seus limiares de percepção que são de 110 $\mu\text{g/L}$ no primeiro caso e de 110 $\mu\text{g/L}$ a 400 $\mu\text{g/L}$ no segundo (Simpson, 1978b e 1979b; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000). Por outro lado, a mistura de linalol, Ho-trienol e α -terpineol poderá atingir sempre o limiar de percepção olfactivo se houver efeito sinérgico de uns sobre os outros, tal como referido por Ribéreau-Gayon *et al.* (1975). Dos norisoprenóides em C_{13} , a β -damascenona contribui certamente para a definição aromática a flores e a fruto tropical destes vinhos já que apresenta teores bem acima do limiar olfactivo, 45 ng/L segundo Ribéreau-Gayon *et al.* (2000).

Apesar do vinho A_{SE} ter sofrido uma enzimagem no final da fermentação com vista a aumentar o seu conteúdo em aromas varietais, não se observaram diferenças muito significativas em relação ao seu testemunho, A_{SS}, conforme se esperava. Contudo, apresenta-se ligeiramente mais rico em compostos terpénicos (12,4 % para os álcoois e 35,7 % para os óxidos e dióis), em norisoprenóides em C₁₃ (2,7 vezes) e em fenóis voláteis (cerca de 50 %), como se observa na Tabela 11.8. No caso dos compostos terpénicos apenas se regista um aumento significativo para o (Z)-8-hidroxilinalol (de 15,8 µg/L para 102,0 µg/L). No entanto, todos os norisoprenóides em C₁₃ sofreram um aumento de concentração, atingindo nalguns casos como a 3-hidroxi-β-damascona e o 3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol, concentrações cerca de dez vezes mais elevadas. Também o álcool benzílico aumentou significativamente do vinho testemunho para o vinho enzimado, de 13,7 µg/L para 164,2 µg/L. No que respeita aos fenóis voláteis apenas o 3,4-dimetoxifenol (8 vezes), o 3,4,5-trimetoxifenol (5 vezes), o álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico e o 2-(4'-guaiacil)-etanol (2 vezes) apresentam acréscimos significativos de concentração.

Contudo, o ligeiro aumento de concentração constatado para alguns compostos voláteis, não foi confirmado pelo decréscimo do teor das agliconas correspondentes na fracção glicosilada (ver Tabela 11.9), o que é estranho. Assim, as enzimas adicionadas ao vinho no final da fermentação não actuaram conforme se esperava possivelmente devido à presença de gluconolactona no meio (não doseada) já que nem o *pH* baixo (3,03 para V₂-A_{SS}) nem a temperatura de actuação das enzimas (18 °C) nem a presença de glucose (3,4 g/L de açúcares redutores para A_{SS}) parecem ser suficientes para impedir a hidrólise enzimática dos precursores glicosilados ainda que parcial (ver ponto 3.6.4). Apesar de tudo, o facto da concentração de 4-vinilguaiacol apresentar valores superiores para o vinho enzimado parece indicar que houve actuação da actividade esterase das enzimas adicionadas (Dugelay *et al.*, 1993a e 1993b).

Tal como constatado para a variedade *Loureiro* (Tabela 10.8, ponto 10.2.2.1), também nos vinhos da casta *Alvarinho* os teores de 4-vinilguaiacol foram superiores aos do 4-vinilfenol, contrariando assim a tendência referida para a maior parte dos vinhos brancos (Baumes *et al.*, 1986; Chatonnet *et al.*, 1993; Dubois, 1994a; Guedes-de-Pinho, 1994). Também como referido para os vinhos *Loureiro*, nestes resultados deve-se ter em atenção que se usou um de factor de resposta unitário do detector para os dois compostos; além disso, somente as concentrações de V₁ podem ser tomadas com segurança já que para V₂ e V₃ o 4-vinilfenol aparece co-eluído com succinato de monoetilo.

Os resultados obtidos neste trabalho estão também em desacordo com a abundância relativa encontrada por Falqué (1998) para vinhos *Albariño*. No entanto, Guedes-de-Pinho (1994) refere que a casta *Gemürztraminer* e alguns híbridos produtores directos originam vinhos com predominância do 4-vinilguaiacol.

Evolução dos compostos aromáticos durante a conservação do vinho A_{SS}

Na Figura 11.7 representa-se a evolução da concentração total de cada grupo de compostos aromáticos durante a conservação do vinho correspondente à amostra A_{SS}. São apresentados os valores encontrados no final da fermentação alcoólica (V₁), com 8 meses (V₂) e com 20 meses de conservação (V₃). Também aqui, como na figura anterior, não são apresentados os ésteres etílicos de ácidos fixos e os ácidos gordos voláteis, por apresentarem concentrações muito superiores às dos outros grupos. Além disso, os álcoois não englobam as concentrações de 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol e 2-feniletanol, pelos mesmos motivos. Também não está representado o grupo dos compostos diversos por compreender somente dois constituintes, e o dos compostos desconhecidos por poder ser constituído por elementos de vários grupos.

De um modo geral, durante a conservação do vinho A_{SS}, os diferentes grupos de compostos tiveram um comportamento coerente com o que foi referido nos pontos 3.5 e 3.6.5 do capítulo Introdução.

Os compostos em C₆ e os ácidos gordos voláteis são mais ou menos estáveis durante a conservação dos vinhos. Os álcoois, no entanto, parecem ser ligeiramente mais abundantes no final da fermentação alcoólica. Apesar disso, nota-se um aumento do teor em álcool benzílico (5,9 µg/L; 13,7 µg/L; 36,4 µg/L) durante o tempo de armazenamento, provavelmente devido à hidrólise de alguns precursores. Também o tirosol mostra um ligeiro aumento da concentração.

Os ésteres etílicos de ácidos fixos sofrem um aumento significativo da sua 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. Por outro lado, o teor em acetatos de álcoois superiores decresce de forma bastante rápida com o tempo de conservação, contendo os vinhos V₂ e V₃ cerca de 52 % e 11 %, respectivamente, do teor existente em V₁. O acetato de triptofilo e o acetato de hexilo são os que diminuem mais drasticamente, atingindo em V₃, teores de cerca de 1,5 % e 5,7 %, respectivamente, do existente em V₁.

Ao contrário do que seria de supor (ver ponto 3.6.5), os ésteres etílicos de ácidos gordos não apresentam decaimento com o tempo de conservação. A maioria mantém-se aproximadamente

constante, havendo um ligeiro decréscimo de alguns como o dodecanoato de etilo e o butanoato de etilo; outros, no entanto, vêm o seu teor aumentar como é o caso do 2-metilbutanoato de etilo, do 3-metilbutanoato de etilo e do benzenoacetato de etilo.

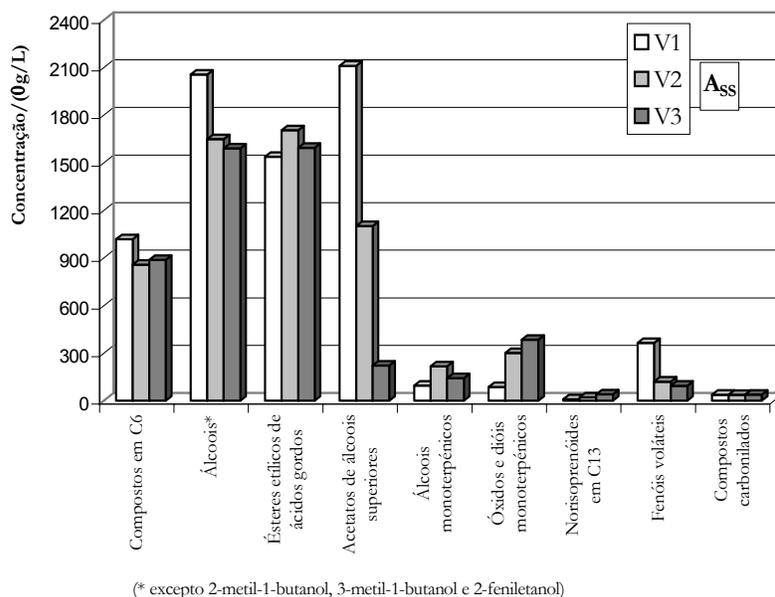


Figura 11.7 Evolução da concentração dos compostos aromáticos no vinho A_{SS}, do final da fermentação (V₁) para 8 meses (V₂) e 20 meses (V₃) de conservação.

No que respeita aos compostos monoterpénicos, verifica-se um aumento relativamente rápido entre V₁ e V₂ provavelmente devido a uma hidrólise natural dos precursores, acompanhada por um rearranjo dos terpenos: formação de α -terpineol, de Ho-trienol, de hidrato de linalol e de óxidos furânicos de linalol (ver ponto 3.5.2). Depois, entre V₂ e V₃, estes efeitos continuam mas a libertação dos álcoois monoterpénicos já não compensa o seu rearranjo, pela que a sua concentração diminui. O decréscimo das formas mais oxigenadas (devido ao seu rearranjo em formas mais polares ou mais complexas não doseadas nas nossas condições) é compensado pela sua formação, havendo tendência para a sua estabilização.

Assim o linalol apresenta um máximo para V₂, diminuindo depois novamente em V₃ para valores ainda assim acima dos do mosto, mas inferiores a V₁. Por outro lado, o Ho-trienol e o α -terpineol, inicialmente com comportamento semelhante ao do linalol, parecem estabilizar entre V₂ e V₃. O citrionelol, ausente no mosto A_{SS}, está presente no vinho V₁ em teores baixos, diminuindo sempre durante a conservação. A concentração dos óxidos furânicos de linalol

aumenta sempre, bem como a de óxido de nerol (ausente no mosto), a de hidrato de terpina (ausente no mosto e no vinho V₁), a de hidrato de linalol e a de (Z)-8-hidroxilinalol. Conforme referido acima, os dois dienodíois I e II (*i.e.* 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol e 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol) tendem a estabilizar entre V₂ e V₃, após aumento entre V₁ e V₂.

De uma maneira geral, aumenta a concentração de todos os compostos norisoprenóides em C₁₃ durante a conservação do vinho, com excepção da β -damascenona. Os vitispiranos, o desconhecido C₁₃ (I), e o 3-oxo- α -ionol são os compostos onde mais se fez notar este aumento. Os compostos norisoprenóides em C₁₃, conforme foi referido no ponto 3.2.5.4, encontram-se na uva quase exclusivamente sob a forma de precursores glicosilados, pelo que são susceptíveis de ser hidrolisados durante os processos de fermentação dos mostos e conservação dos vinhos. No entanto, esta hipótese não pôde ser totalmente esclarecida uma vez que se verificou que o teor destes compostos na forma glicosilada é maior no vinho V₂ do que no mosto (ver Tabela 11.9). Por outro lado, o aparecimento de compostos deste grupo que não haviam sido detectados na fracção livre e glicosilada do sumo, do mosto e do vinho V₁, como os vitispiranos e o 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno (TDN) parecem indicar que durante a conservação do vinho houve rearranjo dos seus precursores norisoprenóicos em C₁₃ (ver ponto 3.5.3). O TDN apenas foi detectado no vinho V₃. Também a β -damascenona só foi detectada nos vinhos indicando que provém de precursores norisoprenóicos em C₁₃. Apesar de diminuir constantemente durante a conservação do vinho A_{SS}, está sempre presente acima do limiar de percepção olfactivo (ver Tabela 3.6, ponto 3.2.4).

O teor em fenóis voláteis, diminui durante a conservação do vinho, principalmente entre V₁ e V₂. Essa tendência é provocada principalmente pelo decréscimo das concentrações de 4-vinilguaiaicol e de 4-vinilfenol, já que a concentração de todos os outros compostos se mantém aproximadamente constante. Estes dois compostos, formados pelas leveduras durante a fermentação alcoólica são depois convertidos em 4-(1-etoxietil)-fenol e 4-(1-etoxietil)-guaiaicol, entre outros, durante a conservação dos vinhos (Dugelay *et al.*, 1995). Os etoxietilfenóis não foram, no entanto, pesquisados.

11.2.2.2 Fracção glicosilada

Na fracção glicosilada dos mostos correspondentes às amostras A_{AV}, A_{SS} e A_{CR}, da variedade *Alvarinho*, foram identificadas e quantificadas 75 agliconas aromáticas incluindo 4 compostos em C₆, 14 álcoois, 6 álcoois monoterpénicos, 14 óxidos e dióis monoterpénicos, 15 norisoprenóides em C₁₃, 17 fenóis voláteis, 4 ácidos gordos voláteis e ainda benzaldeído. Foi ainda quantificado um

composto desconhecido, classificado como norisoprenóide em C_{13} pela análise do seu espectro de massas (ver Apêndice G). Destes, houve 4 compostos presentes em teores vestigiais, o 2-metil-1-propanol, a 3-hidroxi-5,6-epoxi- β -ionona e os ácidos acético e pentanóico, que não tinham sido detectados nas uvas. Por outro lado, o (*Z*)-2-penteno-1-ol, o benzotiazol e o ácido nonanóico, não foram detectados nos mostos mas estavam presentes nas uvas, embora em concentrações insignificantes.

Nos vinhos da amostra A_{SS} com 8 meses de conservação foram identificadas e quantificadas 74 agliconas aromáticas, as mesmas do mosto correspondente com exceção da 3-hidroxi- β -ionona, da vanilina, da acetovanilona e do ácido pentanóico; por outro lado, no vinho, foram detectados o hexanal, o (*Z*)-2-penteno-1-ol e os ácidos butanóico e octanóico que estavam ausentes no mosto. No vinho enzimado homólogo foram identificados os mesmos compostos e ainda a vanilina em teores vestigiais; contudo, não foram detectados o (*Z*)-2-penteno-1-ol e a zingerona.

Na Tabela 11.9 estão registados os resultados obtidos para os mostos das três amostras *Alvarinho*, A_{AV} , A_{SS} e A_{CR} , bem como para os vinhos da amostra A_{SS} com 8 meses de conservação (V_2), enzimado e testemunho. É apresentada a concentração média ($n=3$) e o intervalo de confiança (95 %) para todos os compostos quantificados, estando todas as concentrações expressas como equivalentes de 4-nonanol.

Nos histogramas da Figura 11.8 representam-se os teores dos diversos grupos de agliconas aromáticas nas uvas e nos correspondentes mostos para as três amostras da variedade *Alvarinho*. Tal como para a fracção livre do aroma (ver ponto 11.2.2.1), a metodologia adoptada na preparação dos sumos de uvas e dos mostos originou uma maior concentração de precursores de aromas varietais nos primeiros. Essa tendência foi verificada para cada grupo e para os compostos aromáticos individualmente.

Tabela 11.9 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fração glicosilada do aroma dos mostos (M) e dos vinhos com 8 meses de conservação (V₂) da casta *Alvarinho*, para a vindima de 1998

IR	A _{AV}		A _{CR}		A _{SS}				A _{SE}		
	M		M		M		V ₂		V ₂		
	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	
Compostos em C₆											
hexanal	1089	--	--	--	--	--	0,1	0,0	0,1	0,0	
1-hexanol	1348	3,1	1,5	1,5	2,5	1,1	0,7	6,0	0,5	5,9	3,0
(Z)-3-hexeno-1-ol	1379	0,8	0,4	0,2	0,4	0,2	0,1	0,8	0,1	0,7	0,3
(E)-2-hexeno-1-ol	1400	0,5	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,5	0,0	0,3	0,1
(Z)-2-hexeno-1-ol	1410	rest.	--	--	--	--	--	--	--	--	--
total		4,4		1,9		1,5		7,4		7,0	
Álcoois											
2-metil-1-propanol	1082	0,2	0,1	--	--	0,1	0,1	0,9	0,1	0,7	0,6
1-butanol	1140	1,8	0,9	1,6	4,0	0,8	0,6	1,3	0,5	1,7	1,0
2-metil-1-butanol	1204	0,7	0,2	0,2	0,5	0,2	0,1	2,9	0,3	3,2	2,1
3-metil-1-butanol	1204	2,3	0,3	0,9	1,7	0,8	0,4	14,2	1,5	13,3	9,3
3-metil-3-buten-1-ol	1243	0,8	0,3	0,5	1,0	0,4	0,1	0,8	0,5	1,2	0,5
1-pentanol	1244	0,4	0,2	0,3	0,6	0,2	0,1	0,7	0,2	0,9	0,2
(Z)-2-penteno-1-ol	1316	--	--	--	--	--	--	rest.	--	--	--
3-metil-2-buten-1-ol + 2-heptanol	1316	0,9	0,1	0,6	1,2	0,5	0,1	1,2	0,5	1,6	0,6
1-octeno-3-ol	1445	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,4	0,0	0,5	0,2
1-heptanol	1449	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,3	0,1	0,3	0,1
1-octanol	1552	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,8	0,0	0,5	0,3
1-feniletanol	1809	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,1	0,6	0,2
álcool benzílico	1869	44,4	3,2	25,2	38,2	29,4	7,1	73,2	30,6	89,7	25,5
2-feniletanol	1908	32,8	4,3	12,7	15,1	11,5	6,6	48,3	8,1	47,5	12,0
total		85,0		42,4		44,3		145,6		161,7	
Álcoois monoterpênicos											
linalol	1541	4,3	0,5	5,2	5,2	9,0	8,3	4,4	0,5	3,4	1,5
Ho-trienol	1605	0,9	0,1	1,0	0,7	0,9	0,5	5,4	0,2	5,4	1,6
α-terpineol	1691	0,3	0,1	0,3	0,2	0,4	0,4	2,3	0,1	2,1	0,6
citronelol	1760	0,1	0,0	rest.	--	rest.	--	0,1	0,0	rest.	--
nerol	1793	0,7	0,2	0,3	0,2	0,4	0,5	3,0	0,1	2,4	0,4
geraniol	1847	6,7	3,6	2,9	1,5	3,7	4,2	19,1	1,3	12,7	4,9
total		13,0		9,7		14,4		34,3		26,0	
Óxidos e dióis monoterpênicos											
óxido furânico de linalol, <i>trans</i> -	1436	4,7	1,1	3,3	5,2	3,7	3,0	18,6	0,5	19,3	7,5
óxido furânico de linalol, <i>cis</i> -	1464	3,5	0,6	1,9	2,9	3,0	2,5	14,6	0,0	13,1	4,4
óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> -	1732	2,7	0,7	2,0	1,1	2,5	2,1	15,6	4,3	18,1	3,4
óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> -	1756	0,9	0,3	0,4	0,3	0,6	0,4	3,5	0,6	3,5	0,7
<i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol	1857	0,1	0,1	rest.	--	rest.	--	rest.	--	rest.	--
3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol	1935	7,9	8,4	5,8	2,1	11,7	10,4	16,3	1,2	20,2	3,6
hidrato de linalol	1967	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	1,8	0,1	2,7	0,5
3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol	2121	0,9	0,4	0,9	0,5	1,5	1,2	5,4	0,2	5,8	1,6
hidrato de citronelol	2196	0,4	0,0	0,2	0,3	rest.	--	0,4	0,1	0,9	0,4
8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol	2197	1,4	0,4	0,8	0,6	1,1	1,0	5,7	1,2	6,7	1,0
(E)-8-hidroxilinalol	2265	7,4	3,1	4,3	3,2	6,8	6,6	27,9	6,1	31,5	8,2
(Z)-8-hidroxilinalol	2302	33,1	12,6	40,9	29,1	44,4	38,7	123,7	28,6	123,8	37,6
ácido gerânico	2342	2,5	1,8	0,7	0,5	1,2	1,6	14,9	1,0	9,9	4,7
<i>p</i> -1-menteno-7,8-diol	2527	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,0	1,8	0,1	1,2	0,6
total		66,1		61,6		76,9		250,2		256,7	

Tabela 11.9 (continuação) Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas aromáticas da fracção glicosilada do aroma dos mostos (M) e dos vinhos com 8 meses de conservação (V₂) da casta *Alvarinho*, para a vindima de 1998

IR	A _{AV}		A _{CR}		A _{SS}				A _{SE}		
	M		M		M		V ₂		V ₂		
	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	C/(µg/L)	±	
Norisoprenóides em C₁₃											
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I	2428	0,6	0,3	0,2	0,1	0,2	0,5	0,9	0,3	1,3	1,0
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II	2463	0,5	0,4	0,2	0,0	0,2	0,3	2,0	0,6	1,4	0,4
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III	2466	1,0	0,6	0,5	0,1	0,5	0,5	2,5	0,8	2,9	0,9
3-hidroxi-β-damascona	2529	7,6	4,4	2,5	0,9	2,6	2,7	20,3	1,6	15,8	4,4
3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV	2533	0,3	0,3	0,2	0,4	rest.		1,0	0,3	0,6	0,3
3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionona	2553	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	1,9	0,1	1,5	0,2
desconhecido C ₁₃ (I)	2568	2,8	1,2	2,3	2,1	1,5	1,2	5,0	2,0	6,0	2,5
3-oxo-α-ionol	2628	15,8	7,9	7,4	2,0	8,2	8,0	47,3	14,2	51,1	19,5
3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol	2654	1,4	0,3	0,6	0,3	0,7	0,6	4,2	2,2	4,6	1,9
4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol	2673	1,6*	0,6	0,4*	0,1	0,7*	0,5	4,2	0,5	4,2	1,1
3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol	2702	4,7	3,0	1,6	0,7	2,1	1,9	11,7	1,6	12,6	4,1
3-hidroxi-5,6-epoxi-β-ionona	2721	rest.		rest.		0,1	0,1	0,2	0,0	rest.	
3-oxo-α-retroionol	2735	rest.		rest.		0,1	0,1	0,7	0,1	0,7	0,4
3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol	2742	4,0	1,8	1,5	1,1	1,5	1,5	8,6	1,6	9,4	2,9
vomifoliol	3139	9,0	2,0	5,6	6,7	3,7	2,0	19,2	1,0	19,7	4,3
total		49,6		23,1		22,3		129,7		131,8	
Fenóis voláteis											
salicilato de metilo	1770	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,1	1,9	0,3	2,2	1,1
guaiaicol	1852	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,3	0,1	0,3	0,2
<i>o</i> -cresol	2005	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	1,0	0,0	0,9	0,4
fenol	2006	0,6	0,2	0,2	0,4	0,3	0,1	0,4	0,1	0,4	0,2
<i>p</i> -cresol	2085	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,5	0,2	0,3	0,3
<i>m</i> -cresol	2093	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,3	0,2	0,3	0,2
eugenol	2165	1,0	0,2	0,4	0,5	0,5	0,6	3,2	0,1	2,5	1,2
4-vinilguaiaicol	2192	0,5	0,3	0,6	0,8	0,2	0,2	10,6	4,9	6,2	2,4
4-vinilfenol	2409	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	rest.		rest.	
vanilina	2560	0,8	0,6	0,6	0,2	0,3	0,2	--		rest.	
vanilato de metilo	2601	3,0	1,6	1,2	0,7	1,3	1,2	0,8	0,1	0,5	0,4
acetovanilona	2635	4,5	2,7	2,0	1,0	2,6	2,7	--		--	
3,4-dimetoxifenol	2759	1,2	0,4	0,8	0,6	0,5	0,3	0,8	0,2	0,4	0,2
zingerona	2805	0,4	0,3	0,1	0,1	0,2	0,6	rest.		--	
2-(4'-guaiaicil)-etanol	2844	0,6	0,2	0,8	0,6	0,4	0,1	0,9	0,2	0,6	0,3
álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico	2879	2,8	0,5	1,8	1,5	1,5	1,2	2,8	0,1	1,8	1,2
3,4,5-trimetoxifenol	3060	3,5	1,0	1,7	1,1	1,6	1,1	3,9	0,2	2,7	0,4
total		20,2		11,0		10,1		27,4		19,1	
Ácidos											
ácido acético	1453	0,4	0,1	0,4	0,6	0,4	0,1	5,0	0,3	7,0	2,7
ácido butanóico	1626	--		--		--		0,5	0,1	0,4	0,1
ácido pentanóico	1744	rest.		rest.		0,1	0,1	--		--	
ácido hexanóico	1841	0,8	0,5	0,6	0,4	0,7	0,7	9,8	0,5	7,4	1,1
ácido octanóico	2057	--		--		--		9,4	0,0	10,8	8,8
ácido hexadecanóico	2903	0,3	0,2	rest.		rest.		rest.		rest.	
total		1,5		1,0		1,2		24,7		25,6	
Compostos carbonilados											
benzaldeído	1517	0,1	0,1	0,1	0,2	rest.		0,3	0,1	0,2	0,1
total		0,1		0,1		rest.		0,3		0,2	
Total		239,9		150,8		170,7		619,6		628,1	

IR, índice de retenção linear em coluna CP-Wax 52 CB (50 m x 0,25 mm; df = 0,2 µm); rest., vestígios; --, não detectado nas condições de análise; *, co-eluído com vestígios de 3-hidroxi-β-ionona

Pela análise da Figura 11.8 e da Tabela 11.9 pode-se constatar que o comportamento foi idêntico para as três amostras em estudo, havendo perda significativa de compostos aromáticos na forma glicosilada no processo de extração do mosto.

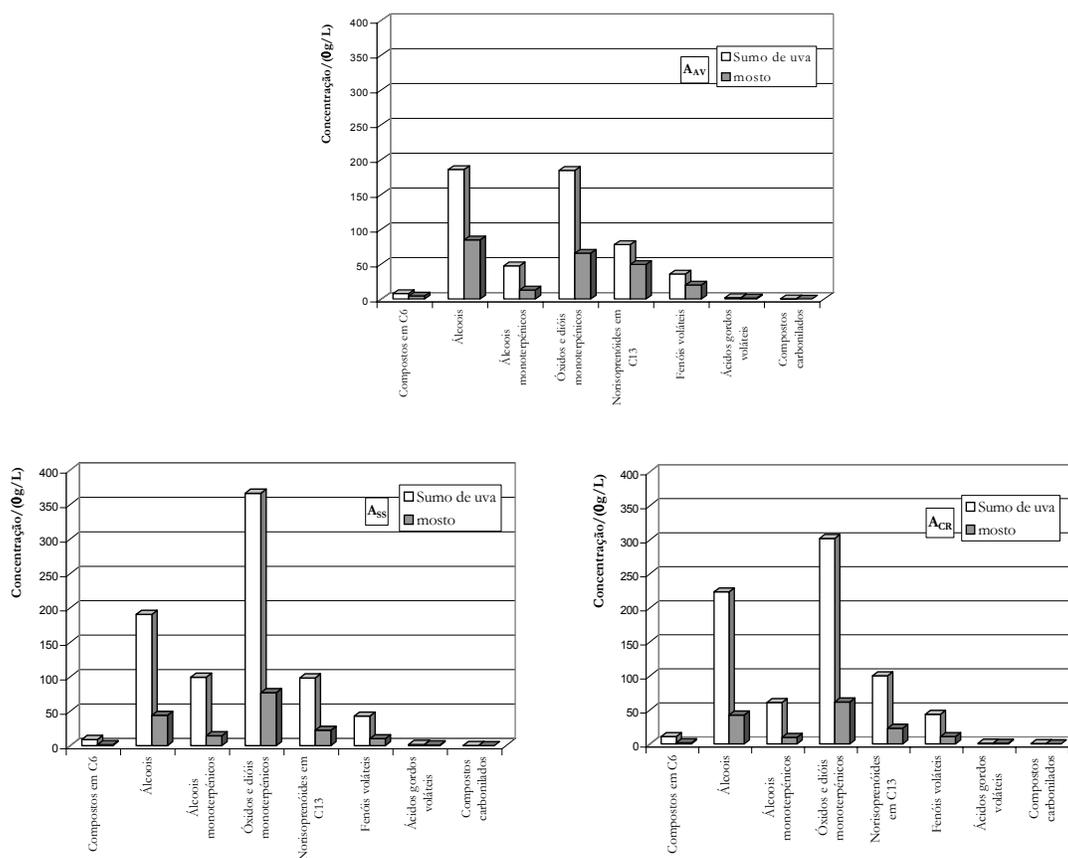


Figura 11.8 Concentração dos diferentes grupos de agliconas aromáticas da fracção glicosilada dos sumos de uva e dos mostos das amostras A_{AV}, A_{SS} e A_{CR}.

Tendo em conta os compostos em C₆, os álcoois, os compostos monoterpênicos, os norisoprenóides em C₁₃ e os fenóis voláteis, as amostras A_{SS} e A_{CR} apresentaram reduções da ordem dos 80 %. No entanto, a amostra A_{AV}, teve comportamento diferente, com menores percentagens de perda de compostos aromáticos, situando-se o valor médio para os referidos grupos em cerca de 53 %. Além disso, enquanto para A_{SS} e A_{CR} as perdas foram semelhantes para os diversos grupos mencionados, para a amostra A_{AV} houve maior amplitude de valores, sendo de 73 % para os álcoois monoterpênicos e de 43 % para os fenóis voláteis, os valores extremos. Apesar disso, para qualquer das amostras, foram os glicosídeos de álcoois terpênicos, os que

menos foram extraídos da uva para o mosto. Individualmente, as agliconas aromáticas experimentaram reduções da mesma ordem de grandeza do grupo a que pertencem.

É importante referir, no entanto, que foi para a amostra A_{AV} que se obteve o mais elevado rendimento de obtenção de mosto (ver Tabela 11.6) pelo que não é de estranhar a constatação de maiores percentagens de recuperação. Refira-se ainda que foi nesta amostra que se obtiveram os teores mais baixos de agliconas aromáticas nos sumos de uva.

No que respeita aos vinhos com 8 meses de conservação (V_2), os resultados obtidos são surpreendentes já que as agliconas aromáticas são mais abundantes no vinho do que no mosto correspondente (Figura 11.9). No caso dos norisoprenóides em C_{13} , os teores foram mesmo superiores aos do sumo de uva. Esta situação, totalmente inesperada, ocorre para todos os grupos. De todos os compostos quantificados, somente o linalol apresenta decréscimo de concentração do mosto para o vinho.

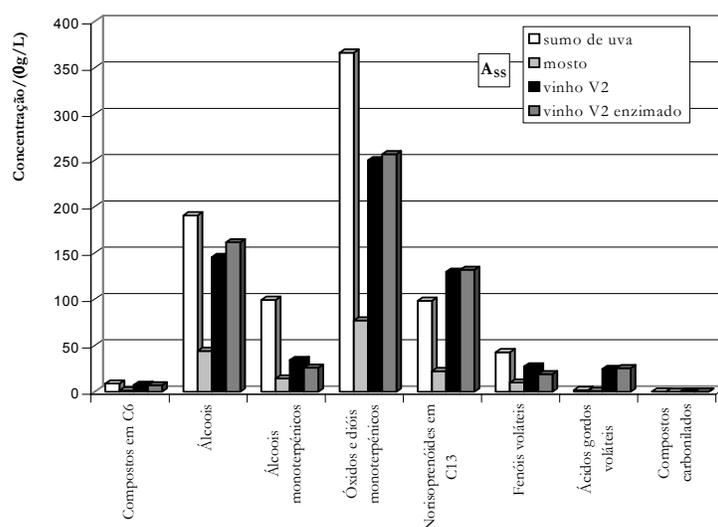


Figura 11.9 Concentração dos diversos grupos de agliconas aromáticas nos sumos de uva, nos mostos e nos vinhos V_2 , enzimado e testemunho, da amostra A_{SS} .

Uma vez que os glicosídeos têm origem varietal, poder-se-ia tentar explicar o sucedido se a técnica de análise utilizada (ver ponto 8.2.4.4) não eliminasse os possíveis restos de compostos aromáticos provenientes da fracção livre do aroma. No entanto, uma vez que os norisoprenóides em C_{13} se revelaram mais abundantes nos vinhos V_2 do que no sumo de uvas e no mosto, e

sabendo também que eles praticamente só existem sob a forma de glicosídeos, essa hipótese tem que ser posta de lado. Uma outra hipótese tem em consideração a presença de precursores glicosilados ligados a outro tipo de moléculas, açúcares ou não. Essas moléculas complexas seriam hidrolisadas somente durante a fermentação alcoólica e a conservação do vinho, em duas etapas sucessivas: a primeira dar-se-ia naturalmente ao *pH* ácido do meio e/ou por acção de enzimas específicas, libertando os precursores glicosilados menos complexos e a segunda corresponderia à hidrólise destes como consequência das actividades enzimáticas do preparado utilizado no trabalho.

Refira-se que para a variedade *Loureiro* se encontrou um comportamento muito semelhante (ver ponto 10.2.2.2).

Na Figura 11.9 tal como na Tabela 11.9, pode-se verificar que a adição ao vinho do preparado enzimático comercial não teve qualquer efeito quantificável no que se refere à hidrólise das agliconas aromáticas a partir dos glicosídeos. Quer no que respeita ao teor total por grupo de compostos, como no que se refere às concentrações das agliconas individualmente, o vinho testemunho e o vinho enzimado mostraram ser muito semelhantes. Apesar dos teores em compostos aromáticos da fracção livre parecerem indicar actuação das enzimas, ainda que ligeira, pela análise da constituição da fracção glicosilada não se conseguiu comprovar esse facto, o que reforça a hipótese de precursores glicosilados complexos, conforme referido.

11.2.3 Características organolépticas

Os resultados das duas provas organolépticas efectuadas aos vinhos da variedade *Alvarinho* com 8 meses e com 20 meses de conservação estão sumariados na Tabela 11.10, onde se apresenta a mediana de cada atributo de prova para cada um dos exames efectuados, visual, olfactivo e gustativo. A cada vinho, os provadores atribuíram uma nota final de 0 a 20 pelo que se apresenta também a mediana e a média dessa classificação. As correspondências da classificação dos atributos estão tabeladas no Apêndice B.

Todos os vinhos analisados (A_{AV} , A_{SS} e A_{CR}) nas duas provas apresentaram-se límpidos e de cor palha aberto (excepto A_{CR} com 20 meses, que mostrou ter cor citrina). Todos os vinhos com 8 meses e com 20 meses revelaram uma qualidade média quanto à cor, sendo V_2-A_{CR} ligeiramente melhor, V_3-A_{SSE} ligeiramente mais fraco e V_3-A_{AV} ainda mais fraco.

No que respeita à impressão geral do exame olfactivo, o vinho A_{AV} , para as duas provas, mostrou ser pior do que todos os outros que foram classificados da mesma forma. Os provadores

consideraram que os vinhos perderam qualidade olfactiva da primeira para a segunda prova, tendo classificado como bons os vinhos com 8 meses (excepto A_{AV} , médio) e medianos os vinhos com 20 meses (excepto A_{AV} , fraco). Essa perda de qualidade foi atribuída a uma perda de intensidade aromática e de carácter floral e frutado, e ao aparecimento de um ligeiro carácter vegetal. Os vinhos enzimados não se mostraram diferentes dos testemunhos.

O exame gustativo revelou a mesma tendência do exame olfactivo, ou seja, perda de qualidade dos vinhos com 20 meses em relação aos vinhos com 8 meses e vinhos A_{AV} menos bem pontuados do que os restantes.

Tabela 11.10 Caracterização organoléptica dos vinhos *Alvarinho* com 8 meses (V_2) e com 20 meses (V_3) de conservação, através da mediana de cada atributo de prova e da média atribuída à classificação final

Atributo		V_2				V_3			
		A_{AV}	A_{SS}	A_{SSE}	A_{CR}	A_{AV}	A_{SS}	A_{SSE}	A_{CR}
Exame Visual	limpeza	4	4	4	4	4	4	4	4
	cor	2	2	2	2	2	2	2	1
	qualidade da cor	3	3	3	3,5	2	3	2,5	3
Exame Olfactivo	intensidade	3	4	4	4	3	3,5	3	3
	floral	2	2	2	2	1	1,5	1	1
	fruto citrino	1	1,5	2	1	1	1	1	2
	fruto de árvore	2,5	3	3	3	2	3	3	3
	fruto tropical	2,5	3	3	3	1	2	2	3
	fruto seco	1	0,5	1	1	0	1	0	0
	especiarias	0	0	0	0	0	0	0	0
	mineral	0	0	0	0	0	0	0	0
	vegetal	0	0	0	0	1	1	1	1
	<i>impressão geral</i>	3	4	4	4	2	3	3	3
Exame Gustativo	doçura	1	2	2	2	1	2	2	2
	acidez	3	2	2	2	3	2,5	2,5	3
	calor	2,5	4	3,5	3,5	2	3	3	3
	amargor	1	0,5	0,5	0	2	1	1	1
	estrutura	3	3	3	3	3	3	3	3
	equilíbrio	3	4	4	3,5	2	3	3	3
	persistência	3	4	4	4	3	3	3	3
	<i>impressão geral</i>	3	4	4	3	2	3,5	3	3
Classificação Final	(mediana)	13,5	15,5	15,5	15,5	12	15	14,5	14
	(média)	13,6	15,6	15,6	15,4	11,6	14,9	14,1	14,8

Através do estudo da Análise da Variância da classificação final (ver ponto H.2, Apêndice H) verificou-se a existência de diferenças significativas atribuíveis aos vinhos V_2 ($F=6,513$, $p<0,01$) e aos vinhos V_3 ($F=11,222$, $p<0,01$); para as duas provas, o vinho A_{AV} apresenta a menor média e difere significativamente dos outros três, A_{SS} e A_{SSE} e A_{CR} . Verifica-se assim que a nota final para

cada um dos vinhos reflectiu as características mencionadas para os exames individualmente, em particular para o olfactivo e o gustativo. Note-se que os vinhos A_{AV} provêm de uvas recolhidas em terrenos fora da sub-região recomendada para a casta *Alvarinho*.

Também no que respeita aos teores de compostos aromáticos dos vinhos V_2 , a amostra A_{AV} se tinha revelado mais pobre dos que as outras duas da sub-região de Monção, A_{SS} e A_{CR} .

O estudo da evolução dos vinhos permitiu ainda concluir que existem diferenças significativas entre as classificações obtidas nas duas provas ($F=16,603$, $p<0,01$) não se tendo verificado existência de interacção entre prova e vinhos ($F=1,184$, $p>0,05$), o que permite concluir que a evolução foi semelhante para todos eles (Figura 11.10). Assim, os vinhos *Alvarinho* perderam qualidade durante o período de conservação.

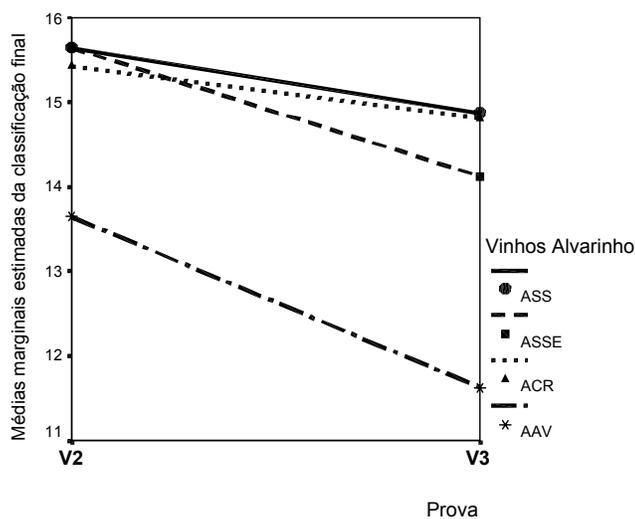


Figura 11.10 Representação gráfica da evolução da classificação final média dos vinhos *Alvarinho*, dos 8 meses para os 20 meses.

12 Comparação das Variedades *Loureiro* e *Alvarinho*

Por análise da composição aromática das uvas, dos mostos e dos vinhos das castas *Loureiro* e *Alvarinho* verificaram-se algumas características diferenciadas que foram sendo assinaladas durante a discussão individual, para cada variedade, nos subcapítulos 10 e 11. Neste ponto procura-se no entanto referir de forma mais incisiva essas diferenças, realçando o papel de alguns compostos aromáticos em cada uma das variedades.

12.1 Compostos aromáticos das uvas

Em termos quantitativos, a fracção livre do aroma das uvas da variedade *Alvarinho* apresenta maiores teores em álcoois e em compostos carbonilados, enquanto as uvas *Loureiro* são muito mais ricas em compostos terpénicos, incluindo álcoois, óxidos e dióis (ver Tabela 10.2 e Tabela 11.2).

No que respeita aos álcoois, sobressaem os teores em álcool benzílico e em 2-feniletanol, tendo variado a concentração de álcool benzílico com a amostra e a vindima entre 74,6 µg/L e 133,0 µg/L (n=6) para a casta *Loureiro*, e entre 88,8 µg/L e 254,4 µg/L (n=9) para a variedade *Alvarinho*. Os valores extremos para o 2-feniletanol situaram-se entre 41,8 µg/L e 64,6 µg/L e entre 58,5 µg/L e 166,3 µg/L, respectivamente.

De entre os compostos carbonilados, salienta-se o feniletanal representando cerca do dobro da concentração para a casta *Alvarinho*; os seus teores foram de 13,3 µg/L a 30,7 µg/L para *Loureiro* e de 31,6 µg/L a 78,4 µg/L para *Alvarinho*.

Quanto aos álcoois monoterpénicos, as duas variedades são claramente diferentes: na casta *Loureiro* encontraram-se elevadas concentrações de linalol, que variaram com a amostra e a vindima entre 110,7 µg/L e 274,2 µg/L (n=6), e teores muito baixos dos outros terpenóis incluindo o geraniol (0,8 µg/L a 9,8 µg/L); por outro lado, a casta *Alvarinho* apresenta uma distribuição mais uniforme, com concentrações de linalol entre 2,0 µg/L e 11,6 µg/L (n=9) e teores de geraniol entre 13,6 µg/L e 36,6 µg/L. O linalol, no caso da casta *Loureiro*, atinge sempre teores superiores ao seu limiar de percepção (ver Tabela 3.2) o que permite classificá-la como aromática.

De uma forma geral, os óxidos e dióis terpênicos são mais abundantes na variedade *Loureiro*, particularmente os óxidos de linalol, o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol e o 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol; o *exo*-2-hidroxi-1,8-cineol, apenas foi identificado nas uvas da casta *Loureiro*, embora em teores muito baixos. Por outro lado, a variedade *Alvarinho* é ligeiramente mais rica em ácido gerânico e (*Z*)-8-hidroxilinalol.

Pode-se considerar, no que respeita ao perfil dos monoterpenos livres, que as uvas *Loureiro* e *Alvarinho* são próximas da tipologia *Rhine Riesling* (Versini *et al.*, 1993), embora haja algumas diferenças principalmente na abundância relativa dos álcoois terpênicos. Com efeito, nas uvas *Loureiro*, a dominância do linalol é extrema, sendo o seu teor ainda superior ao Ho-dienodiol I (*i.e.* 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol); nas uvas *Alvarinho*, pelo contrário, somente foram detectados vestígios de linalol, enquanto os teores dos outros monoterpenos foram bastante baixos, como observado para as variedades neutras. Apesar disso, o perfil dos óxidos monoterpênicos e dióis das duas variedades pode ser relacionado com a tipologia *Rhine Riesling* (Oliveira *et al.*, 2000b).

Para a fracção glicosilada, as diferenças entre as variedades atenuam-se bastante. São todavia de referir os teores mais elevados dos óxidos e dióis terpênicos, dos fenóis voláteis e mais ligeiramente dos norisoprenóides em C₁₃, para a variedade *Alvarinho*.

O álcool benzílico e o 2-feniletanol, ao contrário do que acontecia na fracção livre do aroma das uvas, apresentam teores semelhantes para as duas variedades.

No que respeita aos álcoois monoterpênicos, as diferenças entre as duas variedades são muito mais ténues. Com efeito, a variedade *Loureiro* continua a ter um perfil semelhante ao da fracção livre, com excepção do α -terpineol, cujos valores de concentração são mais elevados. No entanto, os teores de linalol são mais modestos, atingindo ainda assim, nalguns casos, valores acima do limiar de percepção. A variedade *Alvarinho*, pelo contrário, apresenta um perfil completamente diferente do da fracção livre, com teores de linalol superiores ao de geraniol. O linalol apesar de menos abundante do que nas amostras *Loureiro* atinge concentrações, nalguns casos, acima do seu limiar de percepção. Apesar de tudo, na fracção glicosilada, a variedade *Loureiro* é mais rica em linalol e α -terpineol, enquanto a casta *Alvarinho* é mais rica em Ho-trienol e geraniol.

Para os óxidos e dióis monoterpênicos, são de assinalar duas grandes diferenças. A casta *Alvarinho* possui teores muito elevados de (*Z*)-8-hidroxilinalol, variando com a amostra e a vindima de 82,2 $\mu\text{g/L}$ a 387,7 $\mu\text{g/L}$ contra 9,4 $\mu\text{g/L}$ a 26,6 $\mu\text{g/L}$ para a casta *Loureiro*; por outro lado, a variedade *Loureiro* é mais rica em *p*-1-menteno-7,8-diol, 14,2 $\mu\text{g/L}$ a 19,7 $\mu\text{g/L}$ contra 0,9 $\mu\text{g/L}$ a

2,5 µg/L. Além disso, a variedade *Alvarinho* é ligeiramente mais rica em ácido gerânico e em óxidos de linalol, particularmente o isômero *trans* do óxido pirânico; a casta *Loureiro* apresenta teores ligeiramente superiores de *exo*-2-hidroxi-1,8-cineol e de hidrato de linalol.

A abundância relativa dos dois isômeros do 8-hidroxilinalol presentes na fracção glicosilada permite também diferenciar as duas variedades. Com efeito, o isômero (*E*) predomina ligeiramente sobre o (*Z*) para a casta *Loureiro*, enquanto para a variedade *Alvarinho* o (*Z*)-8-hidroxilinalol é muito mais abundante. Foram encontrados valores médios da razão (*Z*)/(*E*), nas três vindimas, de 0,6 para as duas amostras da casta *Loureiro* (0,5 para L_{CT}; 0,7 para L_{AV}) e de 6,0 para as três amostras da variedade *Alvarinho* (5,5 para A_{AV}; 5,9 para A_{SS}; 6,6 para A_{CR}). Na literatura são referidas variedades que apresentam domínio do (*E*)-8-hidroxilinalol como a *Loureira*, a *Riesling*, a *Gewürztraminer*, a *Sauvignon blanc*, a *Semillon* e a *Chardonnay* (Strauss *et al.*, 1988; Sefton *et al.*, 1993; Versini *et al.*, 1994); noutras como a *Albariño*, a *Muscat d'Alexandrie*, a *Muscat de Frontignan* e a *Müller-Thurgau* é mais abundante o (*Z*)-8-hidroxilinalol (Strauss *et al.*, 1988; Versini *et al.*, 1994; Nicolini *et al.*, 1996c).

Os teores individuais de norisoprenóides em C₁₃ são semelhantes para as duas variedades, verificando-se apenas que a casta *Alvarinho* é ligeiramente mais rica em 3-oxo- α -ionol e 3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol, e a *Loureiro* em 3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionol. Os fenóis voláteis apresentam poucas diferenças em termos individuais, embora o eugenol e vanilato de metilo sejam ligeiramente mais abundantes para a variedade *Alvarinho*.

Deste modo, quanto às formas glicosiladas, as uvas *Alvarinho* podem ser consideradas muito próximas da tipologia *Rhine Riesling* (Oliveira *et al.*, 2000b) com dominância por ordem decrescente do (*Z*)-8-hidroxilinalol, linalol, Ho-dienodiol I e (*E*)-8-hidroxilinalol; além disso, os seus teores estão muito próximos dos referidos por Versini *et al.* (1993) para esta tipologia. Contudo, os teores em linalol e óxidos furânicos de linalol são ligeiramente diferentes. Pelo contrário, as uvas *Loureiro* têm um perfil em monoterpenos glicosilados aparentado com o do tipo *Muscat fleur d'oranger*, com dominância do (*E*)-8-hidroxilinalol, linalol, Ho-dienodiol I, óxido furânico de linalol (*trans*), Ho-dienodiol II (*i.e.* 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol) e (*Z*)-8-hidroxilinalol (Versini *et al.*, 1993; Oliveira *et al.*, 2000b), mas o teor de linalol é relativamente muito mais elevado do que o dos outros monoterpenóis ligados. Além disso, os teores destes últimos compostos nas uvas *Loureiro* são muito inferiores aos encontrados na casta *Muscat fleur d'oranger*.

A análise da Tabela 10.3 e da Tabela 11.3 apresentadas nos pontos 10.1.2.1 e 11.1.2.1, respectivamente, permite verificar que a contribuição percentual de cada grupo de compostos aromáticos para o total do aroma de cada variedade varia pouco com a vindima. Assim, apresenta-

-se na Tabela 12.1 o valor médio dessa contribuição em cada uma das fracções do aroma, para as castas *Loureiro* e *Alvarinho*, no que respeita às vindimas de 1996, 1997 e 1998. Note-se que, tal como aí foi referido, para o cálculo das percentagens dos diferentes grupos da fracção livre não foi tida em consideração a contribuição dos compostos em C_6 ; este grupo, maioritário para as duas castas, representa valores médios para as três vindimas de 82,7 % para L_{CT} , 81,7 % para L_{AV} , 76,5 % para A_{AV} , 81,7 % para A_{SS} e 80,1 % para A_{CR} .

Tabela 12.1 Percentagem média e desvio padrão (*d.p.*) dos grupos de compostos aromáticos para as vindimas de 1996, 1997 e 1998, respeitantes à fracção livre (excepto compostos em C_6) e à fracção glicosilada do aroma das uvas *Loureiro* e *Alvarinho*

		LCT		LAV		A_{AV}		A_{SS}		A_{CR}	
		%	<i>d.p.</i>	%	<i>d.p.</i>	%	<i>d.p.</i>	%	<i>d.p.</i>	%	<i>d.p.</i>
Fracção livre	Álcoois	37,5	3,9	41,5	5,8	66,2	2,5	64,5	4,0	63,8	5,4
	Álcoois monoterpénicos	34,1	5,7	26,6	1,6	6,9	2,4	8,1	4,3	6,1	2,5
	Óxidos e dióis monoterpénicos	15,2	4,2	16,5	6,6	5,8	4,1	7,3	4,1	6,6	5,6
	Norisoprenóides em C_{13}	0,4	0,5	0,6	0,5	0,9	0,9	0,5	0,3	0,5	0,5
	Fenóis voláteis	3,3	1,8	3,6	1,1	4,1	0,9	4,7	1,0	4,8	0,7
	Ácidos gordos voláteis	5,7	2,8	4,7	2,8	4,2	2,3	4,2	1,6	3,7	1,9
	Compostos carbonilados	3,5	1,6	6,4	1,6	11,6	4,8	10,4	4,0	14,2	5,0
	Diversos	0,2	0,3	0,1	0,2	0,4	0,8	0,4	0,6	0,3	0,5
Compostos em C_6		0,9	0,4	1,1	0,2	1,3	0,3	1,3	0,2	1,8	0,3
Fracção glicosilada	Álcoois	34,2	13,1	36,8	12,1	31,2	6,5	24,3	7,5	27,6	5,6
	Álcoois monoterpénicos	18,6	8,3	15,3	4,2	9,0	3,3	12,7	4,1	11,3	2,8
	Óxidos e dióis monoterpénicos	24,4	8,4	26,0	7,9	32,6	7,2	41,7	6,1	40,7	2,0
	Norisoprenóides em C_{13}	15,9	2,1	13,2	1,7	15,0	0,9	13,1	1,8	12,4	1,8
	Fenóis voláteis	5,0	1,4	4,8	0,6	6,7	0,2	6,3	1,1	5,5	0,5
	Ácidos gordos voláteis	0,7	0,4	2,3	1,3	3,8	5,8	0,5	0,4	0,6	0,3
	Compostos carbonilados	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
	Diversos	0,1	0,2	0,3	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1

A informação da Tabela 12.1 pode ser mais facilmente observada na Figura 12.1, onde se compara a contribuição percentual dos diversos grupos de compostos aromáticos presentes nas fracções livre e glicosilada das cinco amostras de uva estudadas, correspondentes às duas variedades, *Loureiro* e *Alvarinho*.

Assim, pode-se verificar que as duas variedades apresentam algumas diferenças, particularmente no que respeita à fracção livre do aroma. Também percentualmente, da mesma forma que em termos quantitativos, os álcoois e os compostos carbonilados são mais importantes para a variedade *Alvarinho*, enquanto os compostos monoterpénicos, incluindo álcoois, óxidos e dióis, são

mais importantes para o aroma das uvas *Loureiro*. Na fracção glicosilada, as diferenças entre as variedades não são tão nítidas, tal como referido atrás. Contudo, os álcoois e os álcoois monoterpénicos contribuem ligeiramente mais para o aroma da casta *Loureiro* e os óxidos e dióis terpénicos representam percentagens maiores para a variedade *Alvarinho*.

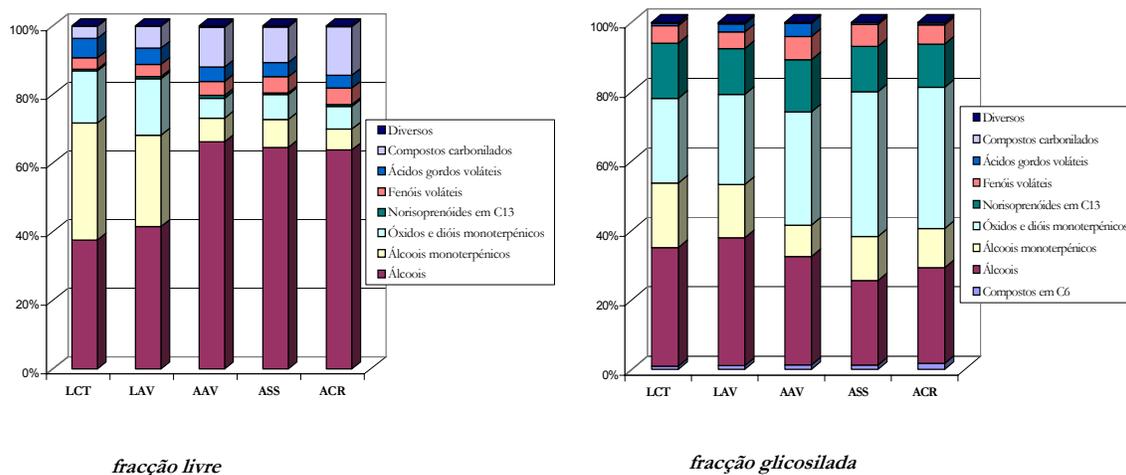


Figura 12.1 Percentagem média dos grupos de compostos aromáticos da fracção livre (excepto compostos em C₆) e da fracção glicosilada do aroma das uvas para as vindimas de 1996, 1997 e 1998.

A partir da Tabela 10.1 e da Tabela 11.1 (pontos 10.1.2.1 e 11.1.2.1, respectivamente) também se pôde verificar que as duas variedades apresentam um valor aproximadamente constante para o quociente das concentrações dos compostos terpénicos na fracção glicosilada e na fracção livre.

Assim, na Tabela 12.2 são apresentadas as concentrações totais de compostos terpénicos incluindo álcoois, óxidos e dióis, na fracção livre e na fracção glicosilada do aroma das uvas de todas as amostras estudadas, *Loureiro* e *Alvarinho*, para as vindimas de 1996, 1997 e 1998. Para cada vindima é ainda apresentado o quociente das concentrações bem como o seu valor médio para as três vindimas.

Pode-se observar que a variedade *Loureiro* contém níveis similares de monoterpénos na fracção glicosilada e na fracção livre, sendo a casta *Alvarinho* muito mais rica nesta última. Assim, enquanto que a razão das concentrações nas duas fracções é de aproximadamente 1 (1,1 para L_{CT} e 1,2 para L_{AV}) para a variedade *Loureiro*, para a casta *Alvarinho* é muito superior à unidade, apresentando valores de 7,6 para A_{CR} e 7,1 para A_{SS} enquanto que para A_{AV} esta razão é de 4,9. Note-se que, conforme foi referido, as amostras A_{CR} e A_{SS} provêm da sub-região de Monção enquanto a amostra A_{AV} é da sub-região de Lima.

Tabela 12.2 Valor médio da razão das concentrações de compostos terpénicos na fracção livre (TL) e na fracção glicosilada (TG), e respectivo desvio padrão (d.p.) para as uvas das amostras *Loureiro* e *Alvarinho* nas vindimas de 1996, 1997 e 1998

		Concentração/($\mu\text{g/L}$)		<i>TG/TL</i>	<i>TG/TL</i> médio	<i>d.p.</i>
		<i>TG</i>	<i>TL</i>			
LCT	<i>1996</i>	423,2	439,9	1,0	1,1	0,3
	<i>1997</i>	434,8	293,0	1,5		
	<i>1998</i>	173,3	197,6	0,9		
LAV	<i>1996</i>	373,6	343,8	1,1	1,2	0,1
	<i>1997</i>	202,4	153,2	1,3		
	<i>1998</i>	237,9	189,2	1,3		
AAV	<i>1996</i>	511,8	114,4	4,5	4,9	1,3
	<i>1997</i>	418,7	65,9	6,4		
	<i>1998</i>	232,4	62,2	3,7		
ASS	<i>1996</i>	732,7	114,8	6,4	7,1	1,2
	<i>1997</i>	484,8	74,7	6,5		
	<i>1998</i>	465,8	54,9	8,5		
ACR	<i>1996</i>	983,7	117,3	8,4	7,6	1,4
	<i>1997</i>	348,3	57,6	6,0		
	<i>1998</i>	363,1	42,8	8,5		

Através da análise de componentes principais aplicada aos compostos aromáticos da fracção livre, em separado para cada vindima, é possível verificar que as amostras da casta *Alvarinho* se distinguem perfeitamente das amostras da variedade *Loureiro*, através da componente 1 que explica a maior parte da variância inicial (Figura 12.2). Para a vindima de 1996 foram extraídas 7 componentes explicando 94,4 % da variância, para a de 1997, 5 componentes (93,3 %) e para a de 1998, 6 componentes (94,8 %). As duas primeiras componentes representam 66,5 %, 73,3 % e 75,0 %, para as vindimas de 1996, 1997 e 1998, respectivamente.

Refira-se ainda que a Figura 12.2 confirma os resultados da análise de componentes principais efectuada para cada variedade em separado, apresentados na Figura 10.2 e na Figura 11.2, pontos 10.1.2.1 e 11.1.2.1, respectivamente. Também Oliveira *et al.* (2000a) tinham já referido a possibilidade de diferenciar as variedades *Loureiro* e *Alvarinho* apenas com base no teor em compostos monoterpénicos.

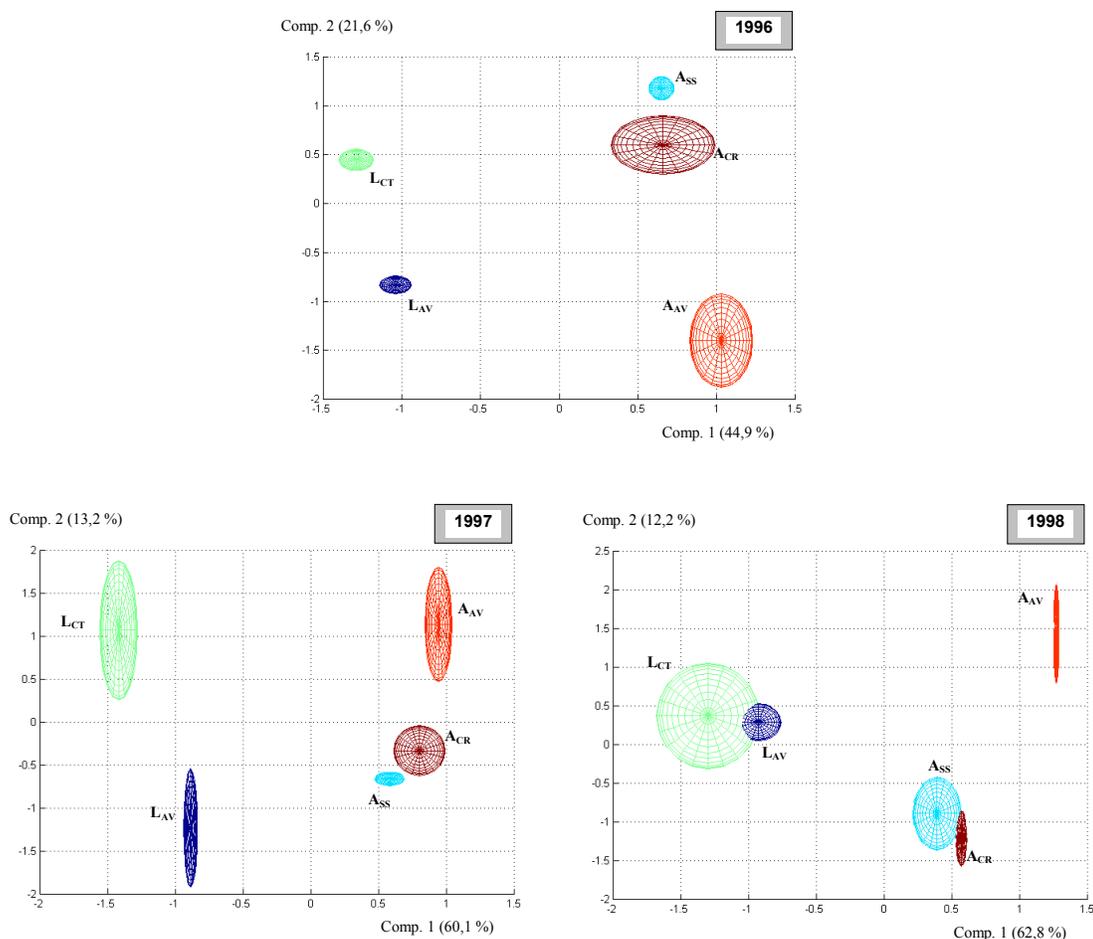


Figura 12.2 Representação gráfica das duas primeiras componentes principais para os compostos da fracção livre do aroma das uvas *Loureiro* e *Alvarinho* das vindimas de 1996, 1997 e 1998. As elipsóides representam os limites com 95 % de confiança ($n=3$).

O mesmo tipo de tratamento estatístico efectuado às agliconas aromáticas das cinco amostras das duas variedades é apresentado na Figura 12.3. Foram extraídas 8 componentes (explicando 95,5 % da variância inicial) para a vindima de 1996 e 7 componentes para as de 1997 (95,3 %) e 1998 (95,2 %). As primeiras duas componentes representam respectivamente 68,7 %, 73,1 % e 73,2 % para as vindimas de 1996, 1997 e 1998. Também para a fracção glicosilada do aroma é possível distinguir as duas variedades com base na primeira componente principal, a que explica a maior parte da variabilidade inicial das amostras. Oliveira *et al.* (1999) tinham mostrado já, para a vindima de 1996, ser possível essa distinção com base no teor em norisoprenóides em C_{13} .

Note-se uma maior dispersão dos resultados (área das elipsóides) para a fracção glicosilada devido à complexidade do método analítico utilizado.

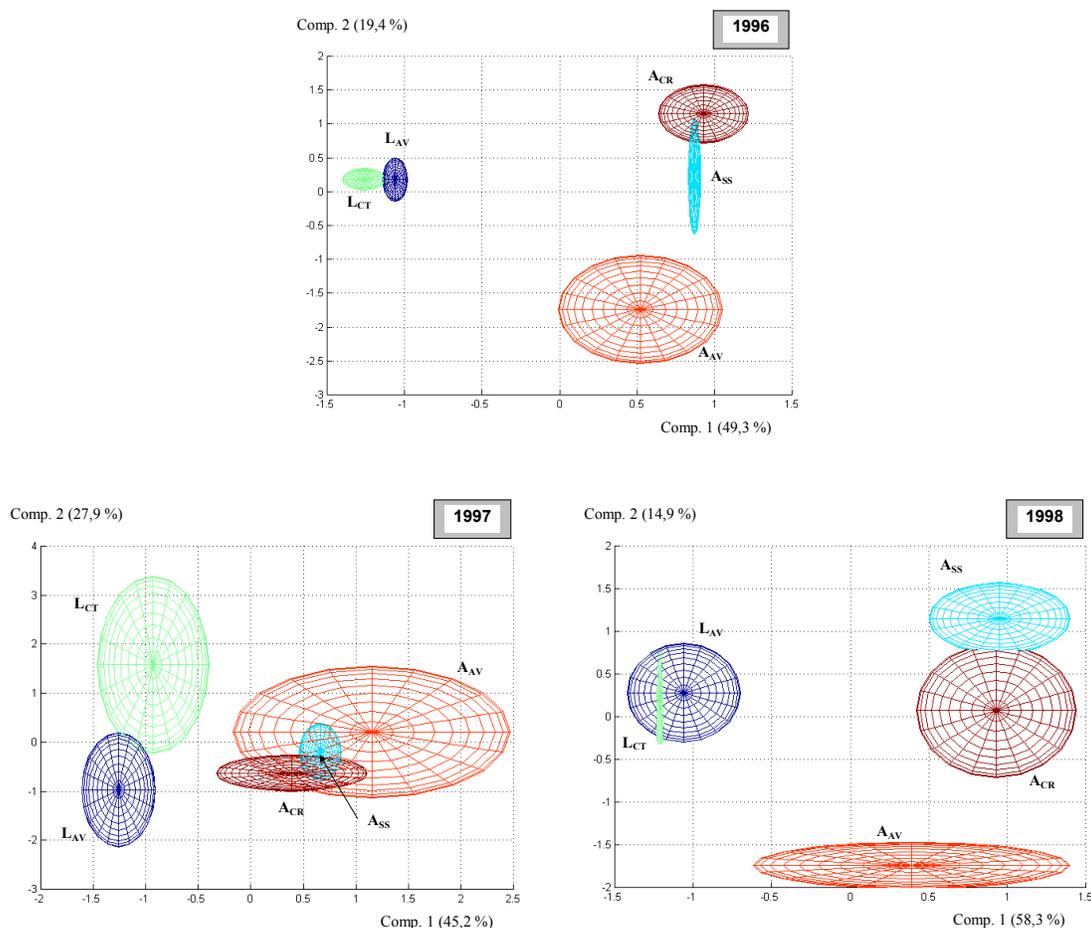


Figura 12.3 Representação gráfica das duas primeiras componentes principais para as agliconas aromáticas da fracção glicosilada das uvas *Loureiro* e *Alvarinho* das vindimas de 1996, 1997 e 1998. As elipsóides representam os limites com 95 % de confiança ($n=3$).

Importa realçar ainda que a prova organoléptica (análise de diferença) realizada sobre os sumos de uva das duas variedades (ver detalhes no ponto 9.1) mostrou que se podem considerar aromaticamente distintos, com 95 % de confiança.

12.2 Compostos aromáticos dos mostos e dos vinhos

No ponto anterior verificou-se que para cada vindima foi possível distinguir as amostras de sumos de uva das variedades *Loureiro* e *Alvarinho*, no que se refere às fracções livre e glicosilada, através de uma análise de componentes principais (Figura 12.2 e Figura 10.3). No entanto, como se pode constatar na Tabela 10.8 e na Tabela 11.8, a composição dos mostos apresentou-se

ligeiramente diferente da dos sumos de uva correspondentes, pelo que se efectuou um tratamento estatístico semelhante de forma a averiguar se a tendência observada se mantinha.

Para os compostos da fracção livre dos mostos apresentados nas referidas tabelas, foram extraídas 9 componentes que explicam 96,9 % da variância inicial das amostras, representando as três primeiras 78,2 % dessa variabilidade (Figura 12.4).

Verifica-se que a distinção das amostras das duas variedades não é tão marcada como para os sumos de uva. Nos mostos, a amostra L_{AV} encontra-se mais próxima das amostras de *Alvarinho*, enquanto a amostra L_{CT} se afasta de todas as outras. A amostra A_{AV} continua ligeiramente diferente da A_{SS} e A_{CR} , através da componente 2 que tem em conta 24,1 % da variância.

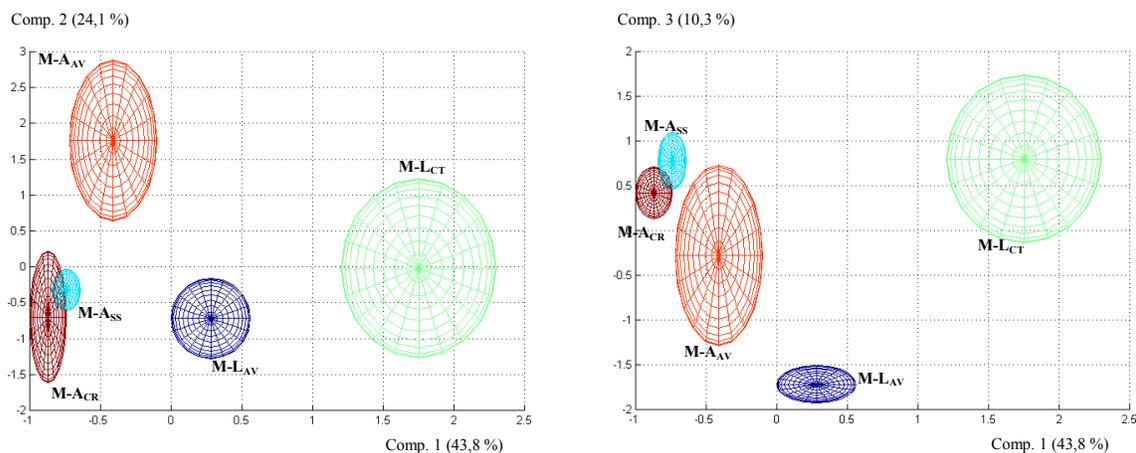


Figura 12.4 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para os compostos da fracção livre do aroma dos mostos *Loureiro* e *Alvarinho*. As elipsóides representam os limites com 95 % de confiança ($n=3$).

No que respeita à fracção glicosilada dos mostos, foram extraídas 7 componentes que explicam 96,3 % da variância inicial das amostras, constatando-se que, ao contrário do que se observou para os sumos de uva, não é possível distinguir as amostras das duas variedades.

A análise pormenorizada da Tabela 10.8 e da Tabela 11.8, respeitantes à fracção livre do aroma dos vinhos, permitiu 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_6 .

Na Figura 12.5 apresentam-se os teores dos diversos grupos de compostos aromáticos para os vinhos com 8 meses de conservação das duas variedades. As razões da não representação dos ésteres etílicos de ácidos fixos, dos ácidos gordos voláteis, dos compostos diversos, dos compostos desconhecidos e ainda para a não inclusão do 2-metil-1-butanol, do 3-metil-1-butanol e do 2-feniletanol nos álcoois, foram descritas nos pontos 10.2.2.1 e 11.2.2.1.

Individualmente, pode-se constatar a tendência referida acima embora haja algumas discordâncias pontuais. Por exemplo o vinho V_2 - A_{AV} apresenta teores de compostos em C_6 ligeiramente superiores ao vinho V_2 - L_{CT} e concentração de ésteres etílicos de ácidos gordos inferior à do vinho V_2 - L_{AV} .

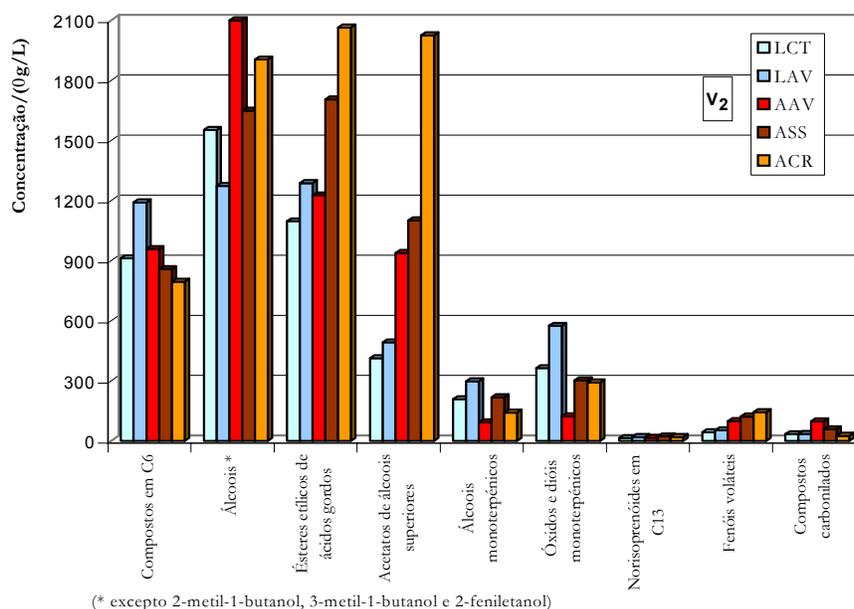


Figura 12.5 Comparação dos teores dos diferentes grupos de compostos aromáticos em todos os vinhos V_2 das variedades *Loureiro* e *Alvarinho*.

Para os vinhos V_1 e V_3 , só é possível a comparação entre as amostras L_{AV} da casta *Loureiro* e A_{SS} da variedade *Alvarinho*, as escolhidas como representativas para efectuar esse estudo, dada a dificuldade temporal de análise de um grande número de amostras. Assim, na Figura 12.6, pode-se observar que estes dois vinhos, analisados no final da fermentação alcoólica (V_1) e ao fim de 20 meses de conservação (V_3), apresentam o mesmo padrão observado para os vinhos com 8 meses (V_2).

Repare-se que a diferença de concentrações, no que se refere aos ésteres etílicos de ácidos gordos, tende a aumentar com o tempo de conservação, já que como foi dito aquando da análise individual das variedades, a hidrólise é mais rápida nas amostras da variedade *Loureiro* provavelmente devido ao seu *pH* mais baixo (Ramey e Ough, 1980). Também se pode verificar que nos vinhos V_3 as concentrações de álcoois terpénicos são mais próximas.

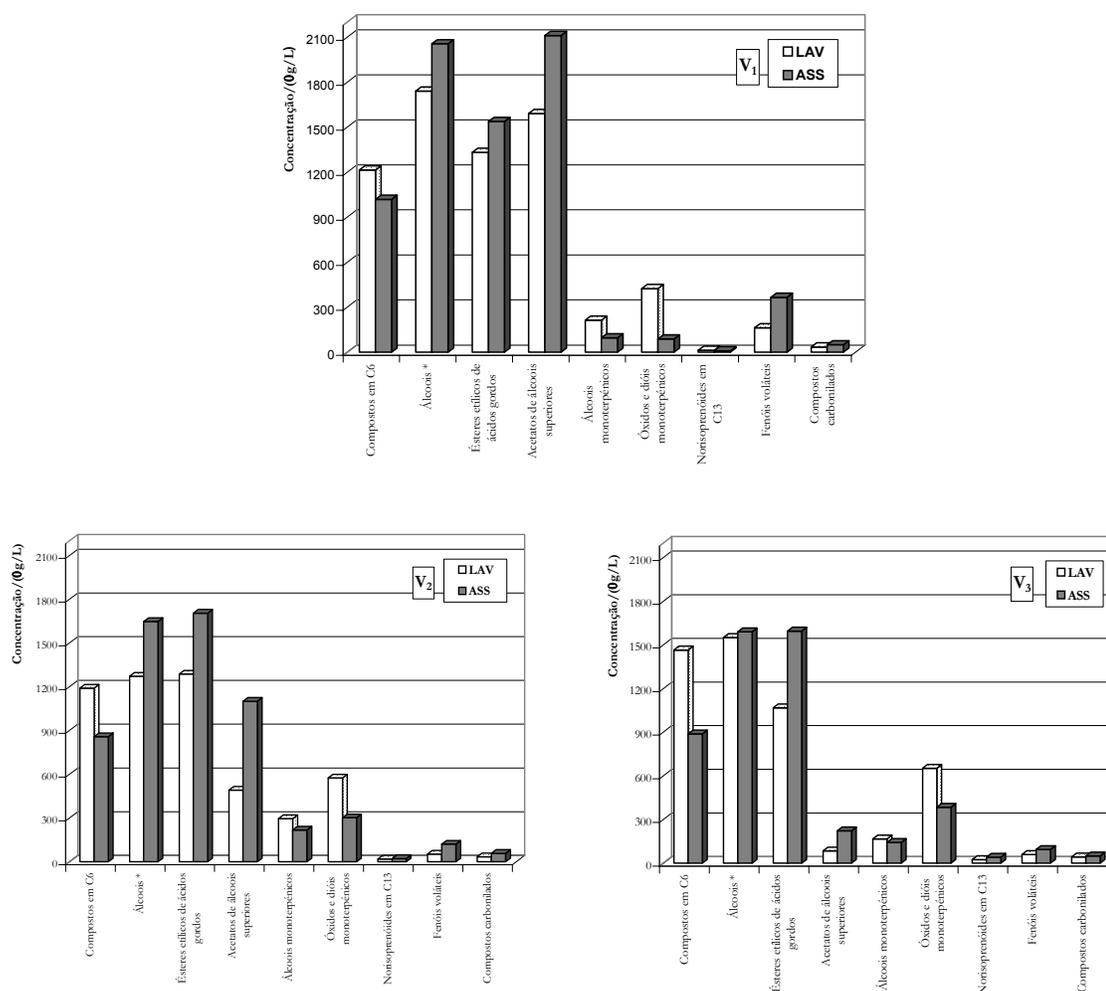


Figura 12.6 Comparação dos teores dos diferentes grupos de compostos aromáticos nos vinhos V_1 , V_2 e V_3 das amostras L_{AV} e A_{SS} (* excepto 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol e 2-feniletanol).

Todos os compostos em C_6 seguem a tendência geral do grupo excepto o (*Z*)-3-hexeno-1-ol, que é sempre mais abundante nos vinhos da casta *Alvarinho*. Além disso, 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 *Alvarinho*. Pôde-se verificar ainda que o valor do

quociente entre o isómero (*E*) e o isómero (*Z*) é aproximadamente constante para os vinhos de cada variedade (Tabela 12.3); para os vinhos *Loureiro* variou entre 6,1 e 7,4 (n=5) e para os vinhos *Alvarinho* entre 0,6 e 0,7 (n=6).

Os resultados obtidos parecem assim indicar a possibilidade de diferenciar os vinhos destas duas variedades através do valor do quociente dos dois isómeros do 3-hexeno-1-ol. No entanto, apenas se efectuou o estudo para uma vindima, pelo que é necessário confirmar estes valores para outras vindimas e para vinhos elaborados noutras regiões. Além disso, sabe-se que o tempo que decorre entre a obtenção do mosto e a sulfitagem afecta o valor do referido quociente (Nicolini *et al.*, 1996b) pelo que é também importante estudar vinhos elaborados industrialmente e com diferentes tecnologias.

Apesar disso, também Versini *et al.* (1994) encontraram valores médios de 2,5 e 0,3 em vinhos das variedades *Loureira* e *Albariño*, respectivamente, indicando a predominância do isómero (*Z*) nos segundos. De igual modo, Lema *et al.* (1996) encontraram valores de 0,3 e 0,6 para vinhos *Albariño* microvinificados a partir de mostos provenientes das subzonas Condado e Rosal, respectivamente. Outras variedades como a *Garganega* (Moret *et al.*, 1984), a *Müller-Thurgau* (Nicolini *et al.*, 1996a e 1996c), a *Gewürztraminer* (Versini *et al.*, 1990) e a *Muscat d’Alexandrie* (Aubert *et al.*, 1997) originam vinhos com predominância do isómero (*E*), tal como a variedade *Loureiro*. Ao contrário, a variedade *Emir* parece produzir vinhos em que o valor da razão dos isómeros é inferior à unidade (Cabaroğlu *et al.*, 1997).

Tabela 12.3 Concentração dos isómeros (*E*) e (*Z*) do 3-hexeno-1-ol e valor do quociente entre os dois para todos os vinhos das variedades *Loureiro* e *Alvarinho*

Vinho	Amostra	Concentração/($\mu\text{g/L}$)		(1)/(2)
		(<i>E</i>)-3-hexeno-1-ol (1)	(<i>Z</i>)-3-hexeno-1-ol (2)	
V ₁	LAV	206,2	33,6	6,1
	ASS	57,6	90,4	0,6
V ₂	LAV	182,7	29,6	6,1
	LAVE	193,9	32,0	6,1
	LCT	166,0	22,3	7,4
	ASS	46,6	71,3	0,7
	ASSE	51,3	78,1	0,7
	A _{AV}	54,3	96,9	0,6
	A _{CR}	44,8	62,6	0,7
V ₃	LAV	233,0	35,0	6,7
	ASS	48,9	72,7	0,7

De um modo geral, os álcoois são mais abundantes para a variedade *Alvarinho*, salvo o 2-feniletanol e mais ligeiramente o 2-metil-3-buten-2-ol, o 1-heptanol, o 1-octanol e o tirosol que se apresentam sempre em concentrações superiores nos vinhos *Loureiro*.

Para os vinhos com 8 meses, todos os ésteres etílicos de ácidos gordos e todos os acetatos de álcoois superiores são mais abundantes para a variedade *Alvarinho*. No entanto, enquanto os primeiros apresentam o mesmo comportamento para os vinhos após o final da fermentação e ao fim de 20 meses de conservação, os segundos não; no vinho V_1-L_{AV} , os acetatos de hexilo, de (*Z*)-3-hexenilo e de triptofilo são mais abundantes que no vinho V_1-A_{SS} . Importa referir ainda que o acetato de isoamilol é bastante mais abundante nos vinhos *Alvarinho*, apresentando teores próximos do seu limiar de percepção.

Os ésteres etílicos de ácidos fixos também são quase todos mais abundantes nos vinhos da variedade *Alvarinho*, com excepção do malato de dietilo e do tartarato de dietilo, que se apresentam em maiores concentrações nos vinhos V_2 *Loureiro*, com cerca de dobro no primeiro caso e do quádruplo no segundo.

Os álcoois terpénicos apresentam um comportamento curioso, embora em termos de concentração total sejam sempre mais abundantes nos vinhos *Loureiro*. O mircenol (identificado tentativamente) só foi detectado nos vinhos *Loureiro* enquanto o geraniol é sempre mais abundante nos vinhos *Alvarinho*. Mas, enquanto a concentração de linalol decresce progressivamente com o tempo de conservação nos vinhos da variedade *Loureiro*, para os da casta *Alvarinho* o seu teor apresenta um máximo em V_2 . Com efeito, após o final da fermentação alcoólica (V_1), o linalol é cerca de 3,5 vezes mais abundante no vinho *Loureiro*, apresentando depois em V_2 teores semelhantes ao vinho *Alvarinho*; ao fim de 20 meses de conservação (V_3) o teor deste composto nos vinhos das duas variedades é muito baixo, mas agora superior para o da casta *Alvarinho* (12,0/2,0 $\mu\text{g/L}$). Apesar de tudo, somente para V_1-L_{AV} se atinge o limiar de percepção, embora o linalol pareça poder contribuir para o aroma da mistura linalol+ α -terpineol+Ho-trienol nos vinhos com 8 meses das duas variedades. O α -terpineol e o Ho-trienol são mais abundantes nos vinhos *Loureiro* V_1 e V_2 , mas o primeiro apresenta teores semelhantes aos do vinho *Alvarinho* em V_3 .

No que se refere aos óxidos e dióis monoterpénicos, os vinhos *Loureiro* são mais ricos em todos os compostos excepto em (*Z*)-8-hidroxlinalol, que é mais abundante nos vinhos *Alvarinho*. Os óxidos pirânicos de linalol (por exemplo, em V_2 : *trans* – 73,3/7,0 $\mu\text{g/L}$; *cis* – 17,9/0,5 $\mu\text{g/L}$), bem como o 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol, são particularmente mais abundantes nos primeiros. É interessante notar que a diferença de concentrações do (*Z*)-8-hidroxlinalol nos vinhos A_{SS} e L_{AV} aumenta com o tempo de conservação, isto é, verificam-se os seguintes valores: 2,0/0,5 $\mu\text{g/L}$ para

V_1 , 15,8/2,0 $\mu\text{g/L}$ para V_2 e 30,0/2,0 $\mu\text{g/L}$ para V_3 . Refira-se ainda que o *exo*-2-hidroxi-1,8-cineol e o *p*-1-menteno-7,8-diol só foram detectados nos vinhos *Loureiro*, aparecendo o último sob a forma de vestígios no vinho V_2 - A_{SS} enzimado.

Os norisoprenóides em C_{13} mostram um comportamento interessante. No final da fermentação alcoólica, o vinho L_{AV} apresenta teor global ligeiramente superior ao vinho A_{SS} ; com 8 meses de conservação os teores são semelhantes e, nos vinhos com 20 meses, a amostra A_{SS} contém cerca do dobro da concentração de L_{AV} . O vomifoliol é, no entanto, sempre mais abundante nos vinhos *Loureiro*, em todos os estágios, embora em concentrações muito baixas.

Os vinhos *Alvarinho* apresentam cerca do dobro da concentração em fenóis voláteis relativamente aos vinhos *Loureiro* da mesma idade. Individualmente, todos os compostos são mais abundantes nos vinhos *Alvarinho*, particularmente o 4-vinilguaiacol e o 4-vinilfenol. Constitui exceção o 2-(4'-guaiacil)-etanol que é sempre mais abundante nos vinhos *Loureiro*.

No que respeita aos ácidos gordos voláteis é difícil estabelecer comparações já que o erro associado à determinação dos compostos mais concentrados, ácido hexanóico, ácido octanóico e ácido decanóico, é grande. De qualquer forma os teores não parecem muito diferentes.

Os compostos carbonilados também apresentam concentrações idênticas, quer global quer individualmente.

Dos compostos desconhecidos, somente os identificados com os números 5, 6 e 10 poderão também diferenciar os vinhos, o último apenas para V_2 e V_3 . No final da fermentação alcoólica são todos mais abundantes em L_{AV} enquanto o desconhecido 5 é mais abundante no vinho *Alvarinho* com 8 meses e o desconhecido 6 no vinho *Alvarinho* com 20 meses de conservação.

Os resultados obtidos, na sua globalidade, podem ser visualizados na Figura 12.7 onde se representam as três primeiras componentes principais explicando 61,1 % da variabilidade inicial da amostra. Pode-se observar, no sistema de eixos constituído pelas duas primeiras componentes, que os vinhos formam dois grupos (na diagonal), um correspondente aos vinhos *Loureiro* e o outro aos vinhos *Alvarinho*. Para cada variedade formam-se ainda três subgrupos, correspondentes aos vinhos nos três estágios estudados. A componente 3 que explica 12,7 % da variância, nada acrescenta à informação fornecida pelas duas primeiras componentes (48,4%).

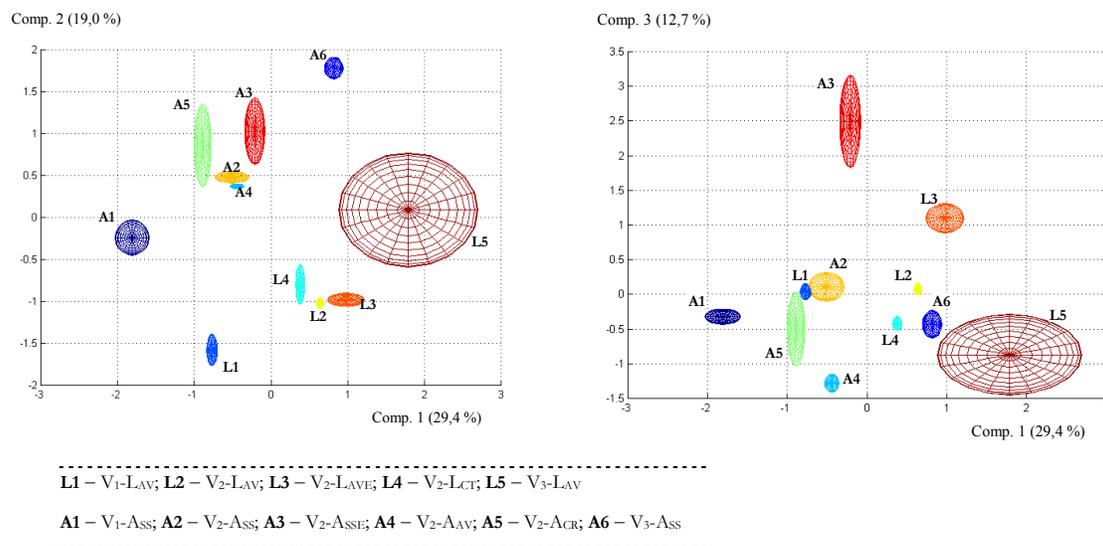


Figura 12.7 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para os compostos da fracção livre do aroma dos vinhos V₁, V₂ e V₃ das variedades *Loureiro* e *Alvarinho*. As elipsóides representam os limites com 95 % de confiança (n=3).

Se nos reportarmos apenas aos vinhos com 8 meses de conservação, a distinção entre as variedades é ainda mais nítida, como se pode observar na Figura 12.8. É possível verificar inclusive que o vinho V₂-L_{AV} está mais próximo de V₂-L_{AVE} do que V₂-L_{CT}. Também para a variedade *Alvarinho* se observa que V₂-A_{SS} é mais parecido com V₂-A_{SSE} do que com os outros dois, V₂-A_{CR} e V₂-A_{AV}. Isto reforça a ideia de que a enzimação, no que respeita aos compostos identificados, não teve o efeito esperado, conforme referido aquando da análise individual das duas variedades.

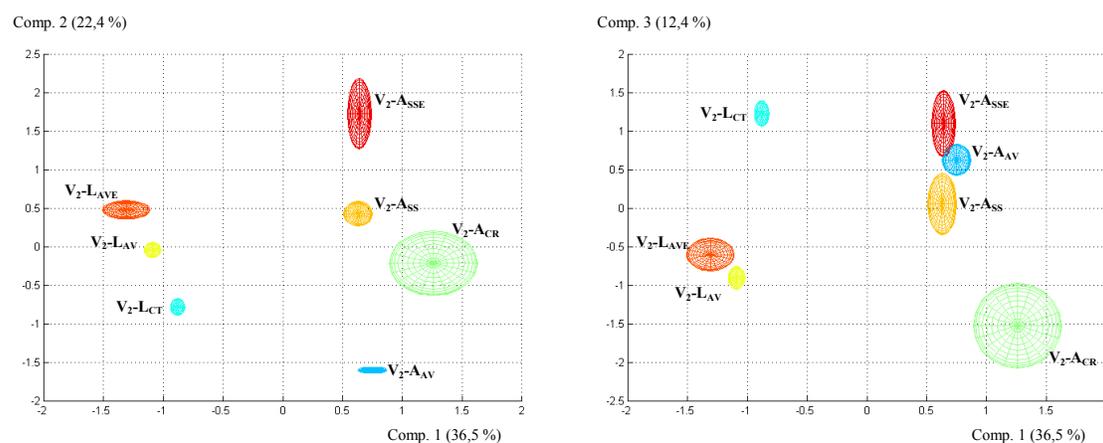


Figura 12.8 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para os compostos da fracção livre do aroma dos vinhos V₂ das variedades *Loureiro* e *Alvarinho*. As elipsóides representam os limites com 95 % de confiança (n=3).

No que respeita à fracção glicosilada do aroma, como foi referido nos pontos 10.2.2.2 e 11.2.2.2, os resultados obtidos para os vinhos L_{AV} e A_{SS} com 8 meses de conservação foram totalmente inesperados uma vez que se obtiveram concentrações de agliconas aromáticas superiores às existentes nos mostos que lhes deram origem.

No entanto, continua a ser possível distinguir as duas variedades através da abundância relativa dos isómeros (*E*) e (*Z*) do 8-hidroxi-linalol, tal como foi referido para os sumos de uva (ver ponto 12.1). Para V₂-L_{AV} o valor da razão (*Z*)/(*E*) foi de 0,6 e para V₂-A_{SS} de 4,4, próximos dos registados para os sumos da mesma vindima, que foram respectivamente de 0,7 e de 5,6.

A análise de componentes principais aplicada a todos os compostos quantificados nos vinhos apresentados na Tabela 10.9 e na Tabela 11.9, excepto o (*E*)-2-hexenal, o (*Z*)-2-penteno-1-ol, o (*Z*)-2-hexeno-1-ol, o benzotiazol, o 4-vinilfenol, a vanilina, a acetovanilona e a zingerona por apresentarem variância nula, permitiu verificar que é possível efectuar a distinção entre amostras *Loureiro* e *Alvarinho* (Figura 12.9). Foram assim extraídos 7 componentes que explicam 97,0 % da variância inicial.

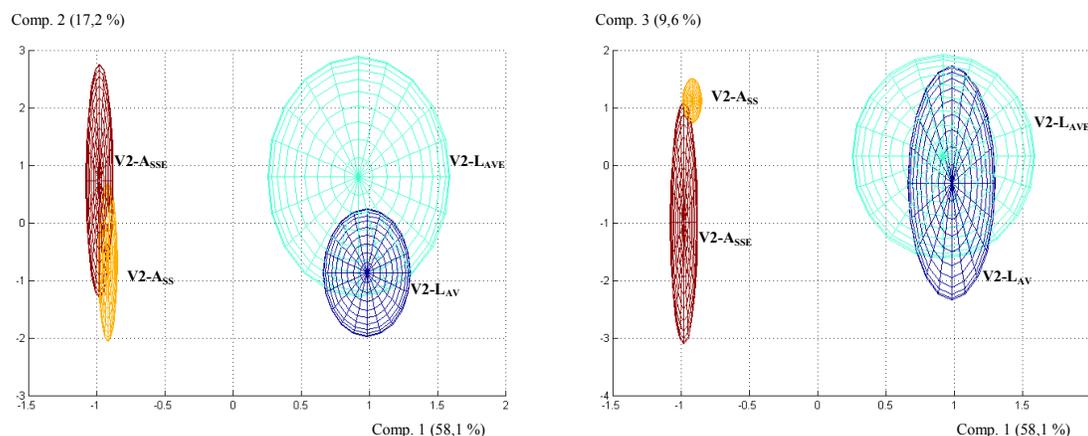


Figura 12.9 Representação gráfica das três primeiras componentes principais para as agliconas aromáticas da fracção glicosilada dos vinhos V₂ das variedades *Loureiro* e *Alvarinho*. As elipsóides representam os limites com 95 % de confiança (n=3).

A representação gráfica das três primeiras componentes, que compreendem 84,8 % dessa variabilidade, permite verificar ainda que os vinhos enzimados não apresentam diferenças substanciais relativamente aos testemunhos, conforme já foi referido na análise de cada variedade

individualmente (subcapítulos 10 e 11). De qualquer modo, o elevado erro associado ao valor médio de cada amostra, observado pelo tamanho da elipsóide, poderá mascarar esta constatação.

Quanto às características organolépticas, os vinhos também apresentam algumas diferenças já referidas para cada variedade nos pontos 10.2.3 e 11.2.3. A Figura 12.10 representa os gráficos radiais correspondentes aos vinhos V_2 e vinhos V_3 , em que somente estão representadas as medianas dos descritores não nulos.

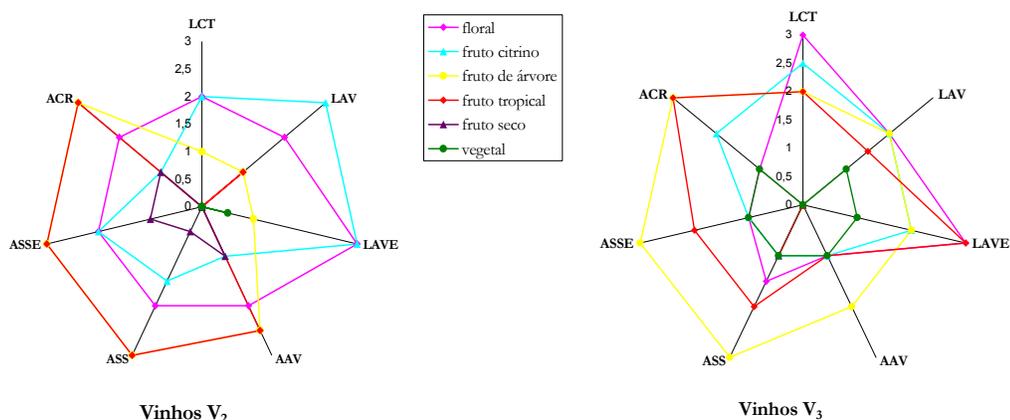


Figura 12.10 Intensidade (mediana) dos principais descritores aromáticos para os vinhos V_2 e V_3 das variedades *Loureiro* e *Alvarinho* (note-se a sobreposição dos descritores fruto tropical e fruto de árvore para os vinhos V_2 *Alvarinho*).

Conforme se observa, a variedade *Alvarinho* é caracterizada por um aroma mais intenso a fruto tropical e a fruto de árvore enquanto nos vinhos *Loureiro* está mais marcado o aroma floral e a frutos citrinos. Os vinhos *Alvarinho* foram ainda caracterizados como tendo ligeiro aroma a frutos secos. Estas constatações estão de acordo com o que tem sido referido nalgumas publicações a propósito de vinhos destas variedades (Guedes-de-Pinho *et al.*, 1998; Cerdeira *et al.*, 1998 e 1999).

É curioso verificar, no entanto, que o carácter a fruto tropical e a fruto de árvore decresce com o tempo de conservação para os vinhos *Alvarinho* e aumenta para os vinhos *Loureiro*. O carácter a fruto citrino diminuiu para ambas as variedades.

IV – Conclusões e Perspectivas de Trabalho

Sumário

Neste capítulo faz-se uma síntese das principais conclusões retiradas na execução do trabalho e referem-se algumas ideias e sugestões para continuar o estudo da composição aromática das variedades *Loureiro* e *Alvarinho* bem como o alargamento a outras variedades importantes para a Região dos Vinhos Verdes.

13 Principais Conclusões	210
14 Perspectivas de Trabalho	214

13 Principais Conclusões

O estudo da caracterização aromática de uvas e de vinhos das variedades *Loureiro* e *Alvarinho*, apresentado neste trabalho, permitiu retirar as conclusões que se seguem:

- Os principais grupos de compostos aromáticos da fracção livre do aroma das uvas, excluindo os compostos em C_6 cuja concentração depende do processo adoptado na extracção do sumo, são os álcoois que perfazem cerca de 65 % do total para a variedade *Alvarinho* e 40 % para a variedade *Loureiro*, e os compostos terpénicos com 14 % e 46 %, respectivamente. Na fracção glicosilada, os álcoois contabilizam cerca de 28 % para a casta *Alvarinho* e 35 % para a casta *Loureiro*, enquanto os compostos terpénicos cumulam 49 % e 42 %, respectivamente;
- A fracção livre do aroma das uvas da variedade *Loureiro* é caracterizada por teores em linalol superiores ao seu limiar de percepção, o que permite classificar esta casta como aromática. Este composto representa mais de 90 % do total dos álcoois terpénicos. Embora menor do que nalgumas variedades moscatel, a sua concentração é superior à de variedades aromáticas como a *Riesling* e a *Gewürztraminer* e à de variedades neutras como a *Chardonnay* e a *Cabernet-Sauvignon*. Na fracção glicosilada, observa-se uma distribuição semelhante das agliconas terpénicas, apresentando o linalol concentrações mais baixas do que na fracção livre, apesar de, por vezes, apresentar teores superiores ao seu limiar de percepção. O α -terpineol encontra-se em teores mais elevados na fracção glicosilada;
- A variedade *Alvarinho* praticamente não contém linalol na fracção livre, sendo o geraniol o terpenol mais abundante que representa cerca de 69 % do total, embora não atinja nunca o limiar de percepção olfactivo. No entanto, o perfil da fracção glicosilada é completamente diferente do da fracção livre predominando o linalol sobre o geraniol; o primeiro apresenta teores próximos do limiar de percepção olfactivo, principalmente para as amostras da sub-região de Monção. O (*Z*)-8-hidroxlinalol encontra-se em concentrações consideráveis na fracção glicosilada das uvas *Alvarinho*, semelhantes às determinadas na variedade *Muscat de Frontignan* e mesmo superiores às encontradas em uvas *Riesling* e *Gewürztraminer*;

- A abundância relativa dos isômeros (*E*) e (*Z*) do 8-hidroxi-linalol, presentes sob a forma de glicosídeos, permite diferenciar as duas variedades. Com efeito, o valor médio do quociente (*Z*)/(*E*) foi de 0,6 para as amostras de uva da casta *Loureiro* e de 6,0 para as da variedade *Alvarinho*;
- O álcool benzílico e o 2-feniletanol representam cerca de 70 % do total dos álcoois da fracção livre para as duas variedades, atingindo para ambas, teores superiores aos de castas moscatel e também *Riesling* e *Gewürztraminer*. A variedade *Alvarinho* é mais rica que a *Loureiro*, embora os seus teores nunca atinjam os respectivos limiares de percepção;
- É possível também distinguir as uvas da casta *Loureiro* das da casta *Alvarinho* com base na concentração total em compostos terpénicos, na fracção glicosilada e na fracção livre. O valor médio da razão dessas duas fracções é próximo de 1 para a variedade *Loureiro* enquanto que para a casta *Alvarinho* é de cerca de 7. O valor numérico deste quociente parece depender da sub-região em que são recolhidas as uvas. Com efeito, as amostras *Alvarinho* da sub-região de Lima (não recomendada para esta variedade) apresentam sistematicamente um valor de cerca de 5 para todas as vindimas;
- Ambas as variedades contêm uma reserva importante de compostos aromáticos, sob a forma de agliconas glicosiladas, susceptível de ser explorada tecnologicamente. Trata-se principalmente dos compostos terpénicos (incluindo álcoois, óxidos e dióis) e norisoprenóides em C₁₃. Os teores em norisoprenóides em C₁₃ desta fracção são importantes, atingindo níveis semelhantes aos determinados em uvas *Muscat d'Alexandrie* e *Moscatel rosada*;
- Para cada vindima é possível distinguir as uvas das duas variedades, para cada uma das fracções do aroma, através de uma Análise de Componentes Principais aplicada à totalidade dos compostos aromáticos. No entanto, não é possível distinguir amostras das duas castas provenientes de vindimas diferentes;
- As características aromáticas globais das uvas das duas variedades dependem mais do factor vindima (onde têm preponderância as condições meteorológicas) do que da sub-região onde está instalada a vinha; as características do solo têm ainda menor influência na variabilidade das amostras. Mesmo assim, a amostra *Alvarinho* colhida na sub-região de Lima parece ter

características diferentes das outras provenientes da sub-região de Monção, sub-região recomendada para esta variedade;

- Os vinhos *Loureiro* e *Alvarinho* com 8 meses de conservação (tempo aconselhado para serem bebidos) apresentam teores em linalol, Ho-trienol e α -terpineol próximos dos respectivos limiares de percepção o que lhes deve conferir um carácter floral. O hexanoato de etilo e o octanoato de etilo contribuem também seguramente para o aroma frutado desses vinhos. O acetato de isoamilo (odor a banana) aparece em concentrações próximas do limiar de percepção apenas nos vinhos jovens *Alvarinho*, enquanto a β -damascenona parece contribuir de forma marcante para o carácter a fruto tropical e floral dos vinhos de ambas as variedades;
- A evolução com o tempo dos vinhos das duas variedades não é semelhante, especialmente no que se refere à variação das concentrações de 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 progressivamente durante a conservação do vinho para atingir concentrações desprezáveis ao fim de 20 meses. Por outro lado, no vinho 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*. O teor em acetatos de álcoois superiores e de ésteres etílicos de ácidos gordos decresce mais rapidamente para o vinho *Loureiro* do que para o *Alvarinho*, provavelmente devido ao *pH* mais baixo do primeiro que favorece as reacções de hidrólise;
- O teor em agliconas aromáticas da fracção glicosilada do aroma dos vinhos com 8 meses de conservação é superior à dos mostos correspondentes. Apesar de não se ter efectuado a sua quantificação para os vinhos com outras idades, tal facto poderá dever-se à existência, na uva, de formas mais complexas de precursores de aromas, ainda não estudadas até ao momento; esses precursores poderão ser formados pelos glicosídeos conhecidos que estarão ligados a outras moléculas, açúcares ou não, e que serão hidrolisados durante a fermentação alcoólica e a conservação do vinho;
- A adição de um preparado enzimático comercial no final da fermentação não resultou conforme se esperava, já que no vinho enzimado, não houve incremento significativo dos

compostos aromáticos de origem varietal. Notou-se, no entanto, um ligeiro aumento da concentração de alguns compostos aromáticos, principalmente no caso do vinho *Alvarinho*;

- Uma Análise de Componentes Principais aplicada a todos os compostos aromáticos permitiu diferenciar não só os vinhos *Alvarinho* dos vinhos *Loureiro* como também os vinhos da mesma casta correspondentes aos três estágios estudados (final da fermentação alcoólica, 8 meses e 20 meses de conservação);
- É possível diferenciar também os vinhos das duas variedades através dos isómeros (*E*) e (*Z*) do 3-hexeno-1-ol. Verificou-se que a razão das concentrações dos dois isómeros é constante para cada variedade, apresentando valores de cerca de 7 para a casta *Loureiro* e de 0,7 para a casta *Alvarinho*;
- Em termos organolépticos, os vinhos *Alvarinho* apresentaram um carácter mais acentuado a fruto tropical e a fruto de árvore e os vinhos *Loureiro* um aroma floral e a frutos citrinos mais intenso. Durante a conservação, o carácter a fruto tropical e a fruto de árvore diminuiu para os vinhos *Alvarinho* e aumentou para os vinhos *Loureiro*; a intensidade do aroma a frutos citrinos decresceu para as duas variedades. Em termos estatísticos, todos os vinhos *Alvarinho* apresentaram um decréscimo da qualidade global dos 8 meses para os 20 meses de conservação ($p < 0,01$), enquanto que, para os vinhos *Loureiro*, não houve evolução significativa ($p > 0,05$). Também, estatisticamente, o vinho *Alvarinho* da sub-região de Lima foi considerado de qualidade inferior aos da sub-região de Monção.

14 Perspectivas de Trabalho

A realização do presente trabalho permitiu obter informação relevante acerca da constituição aromática das uvas, mostos e vinhos das variedades *Loureiro* e *Alvarinho*, até hoje pouco estudadas sob este ponto de vista. No entanto, seria importante confirmar alguns resultados aqui apresentados, nomeadamente os que respeitam aos vinhos já que, apenas foram estudados para uma vindima e elaborados em pequena escala. Assim, salientam-se alguns pontos que será importante aprofundar:

- Estudar o comportamento destas duas variedades noutros locais da Região Demarcada dos Vinhos Verdes, nomeadamente na zona Melgaço (*Alvarinho*) e nas sub-regiões de Monção, Ave, Paiva e Sousa (*Loureiro*). Estudar a casta *Alvarinho* inclusive fora da Região dos Vinhos Verdes uma vez que, está também instalada noutras regiões vitivinícolas. Verificar-se-ia assim se a razão das concentrações de compostos terpénicos na fracção glicosilada e na fracção livre varia com a região de plantio da vinha;
- No sentido de obter mais informação que possa suportar a hipótese colocada sobre a existência de precursores complexos, estudar a estrutura química dos compostos glicosilados;
- Procurar os compostos chave do aroma dos vinhos destas duas variedades (compostos com limiar de percepção olfactivo muito baixo) através da preparação de extractos representativos a serem avaliados por cromatografia gasosa com detector olfactométrico;
- alargar o estudo a outras classes de compostos aromáticos, nomeadamente tióis voláteis;
- Confirmar a possibilidade de distinguir os vinhos das duas variedades com base no teor dos isómeros (*E*) e (*Z*) do 3-hexeno-1-ol. Para isso, será necessário quantificar estes dois compostos em diversos vinhos *Loureiro* e *Alvarinho* elaborados à escala industrial e com recurso a diferente tecnologia, já que a sua abundância depende da presença de precursores na uva mas também da tecnologia empregue na obtenção dos mostos;

-
- Efectuar ensaios com maceração pelicular pré-fermentativa, de forma a favorecer o enriquecimento dos mostos nos compostos aromáticos da fracção livre, e a explorar a reserva de compostos aromáticos presentes sob a forma de precursores glicosilados;
 - Continuar os estudos sobre a adição de preparados enzimáticos comerciais, avaliando a influência do pH do vinho e a presença de gluconolactona sobre a hidrólise dos precursores glicosilados, e optimizando as doses e os tempos de contacto;
 - Estudar a influência da temperatura de conservação dos vinhos das castas *Loureiro* e *Alvarinho* sobre a evolução das suas características aromáticas;
 - Seguir a evolução dos constituintes das fracções livre e glicosilada do aroma das uvas, durante o período de maturação, e estudar a distribuição desses compostos no bago (película e polpa) para a data que se revele mais favorável;
 - Estudar o possível efeito sinérgico dos constituintes da mistura de linalol, Ho-trienol e α -terpineol, sobre limiar de percepção global, de forma a avaliar a sua contribuição para as notas florais dos vinhos das variedades *Loureiro* e *Alvarinho*;
 - Por fim, num trabalho a pensar a mais longo prazo, torna-se necessário efectuar um estudo semelhante para todas as variedades recomendadas para a Região dos Vinhos Verdes.

Referências Bibliográficas

- Albagnac G. (1975) La décarboxylation des acides cinnamiques substitués par les levures. *Ann. Technol. Agric.*, 24 (2) 133-141
- Allen M.S., Lacey M.J., Harris R.L.N., Brown W.V. (1991) Contribution of methoxypyrazines to Sauvignon blanc wine aroma. *Am. J. Enol. Vitic.*, 42 (2), 109-112
- Allen M.S., Lacey M.J., Boyd S. (1994) Determination of methoxypyrazines in red wines by stable isotope dilution gas chromatography-mass spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, 42 (8), 1734-1738
- Amaral A., Moura F., Pereira O., Afonso J. (1995) Estudo da afinidade entre castas e porta-enxertos. 8^{èmes} Journées Groupe Européen d'Études des Systèmes de Conduite de la Vigne, Vairão, Portugal, 3-5 Julho, 288-295
- Antonelli A., Castellari L., Zambonelli C., Carnacini A. (1999) Yeast influence on volatile composition of wines. *J. Agric. Food Chem.*, 47 (3), 1139-1144
- Arnold R.A., Noble A.C. (1979) Effect of pomace contact on the flavor of Chardonnay wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 30 (3), 179-181
- Aryan A.P., Wilson B., Strauss C.R., Williams P.J. (1987) The properties of glycosidases of *Vitis vinifera* and a comparison of their β -glucosidase activity with that of exogenous enzymes. An assessment of possible applications in enology. *Am. J. Enol. Vitic.*, 38 (3), 182-189
- Aubert C., Baumes R.L., Günata Y.Z., Lepoutre J.P., Cooper J.F., Bayonove C.L. (1997) Effects of fluzilazole, a sterol biosynthesis inhibitor fungicide, on the free and bound aroma fraction of Muscat of Alexandria wines. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 31 (2), 57-64
- Aubert C., Baumes R.L., Günata Y.Z., Lepoutre J.P., Cooper J.F., Bayonove C.L. (1998) Effects of sterol biosynthesis inhibiting fungicides on the aroma of grape. *Sci. Aliments*, 18 (1), 41-58
- Augustyn O.P.H., Rapp A., van Wyk C.J. (1982) Some volatile aroma components of *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 3 (2), 53-60
- Baderschneider B., Messerer M., Winterhalter P. (1997) Isolation of 2-ethyl-3-methylmaleimide N- β -D-glucopyranoside from Riesling wine. *Vitis*, 36 (3), 159-160
- Baltenweck-Guyot R., Trendel J.-M., Albrecht P., Schaeffer A. (1996) Mono- and diglycosides of (E)-6,9-dihydroxymegastigma-4,7-dien-3-one in *Vitis vinifera* wine. *Phytochemistry*, 43 (3), 621-624
- Baumes R.L., Cordonnier R.E., Nitz S., Drawert F. (1986) Identification and determination of volatile constituents in wines from different vine cultivars. *J. Sci. Food Agric.*, 37, 927-943
- Baumes R.L., Bayonove C.L., Cordonnier R.E., Torres P., Seguin A. (1989) Incidence de la macération pelliculaire sur la composante aromatique des vins doux naturels de Muscat. *Rev. Fr. CEnol.*, 29 (116), 6-11
- Baumes R.L., Bayonove C.L., Günata Y.Z. (1994) Connaissances actuelles sur le potentiel aromatique des muscats. *Prog. Agric. Vitic.*, 111 (11), 251-256
- Bayonove C.L. (1992) Les composés terpéniques. In: *Les Acquisitions Récentes en Chromatographie du Vin. Application à l'Analyse Sensorielle des Vins*, Porto, 31 Março, 1,2 e 3 Abril, 99-119
- Bayonove C.L., Cordonnier R.E., Ratier R. (1974) Localisation de l'arôme dans la baie de raisin: variétés Muscat d'Alexandrie et Cabernet-Sauvignon. *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 60 (18), 1321-1328
- Bayonove C.L., Cordonnier R.E., Dubois P. (1975) Étude d'une fraction caractéristique de l'arôme de raisin de la variété Cabernet-Sauvignon; mise en évidence de la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine. *C. R. Acad. Sc. Paris, Série D* (t. 281), 75-78
- Bayonove C.L., Cordonnier R.E., Bénard P., Ratier R. (1976a) L'extraction des composés de l'arôme du Muscat dans la phase préfermentaire de la vinification. *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 62 (10), 734-750

- Bayonove C.L., Richard H., Cordonnier R.E. (1976b) Isolement et identification du diméthyl-3,7-octatriène-1,5,7-ol-3 ou trans-hotrienol, constituant odeur de tilleul de l'huile essentielle de Muscat de Frontignan. *C. R. Acad. Sc. Paris, Série C* (t. 283), 549-551
- Bayonove C.L., Günata Y.Z., Cordonnier R.E. (1984) Mise en évidence de l'intervention des enzymes dans le développement de l'arôme du jus de Muscat avant fermentation: la production des terpénols. *Bull. OIV*, 643-644, 741-758
- Bayonove C.L., Günata Y.Z., Sapis J.C., Baumes R.L., Dugelay I., Grassin C. (1992) Augmentation des arômes dans le vin et utilisation d'enzymes. *Rev. Œnologues*, 18 (64), 15-18
- Bayonove C.L., Belancic A., Baumes R.L., Ibacache A., Bordeu E., Razungles A., Agosin E. (1995a) Influence de la charge de la vigne sur le potentiel aromatique du Muscat d'Alexandrie. *XXI Congreso Mundial de la Viña y el Vino, 75ª Asamblea General de la O.I.V.*, Uruguay, 27 Noviembre-4 Diciembre, 121-134
- Bayonove C.L., Cabaroglu T., Dufour C., Razungles A., Sapis J.C., Baumes R.L., Günata Y.Z. (1995b) Influence du collage sur le potentiel aromatique variétal du vin. *XXI Congreso Mundial de la Viña y el Vino, 75ª Asamblea General de la O.I.V.*, Uruguay, 27 Noviembre-4 Diciembre, 150-161
- Bayonove C.L., Baumes R.L., Crouzet J., Günata Y.Z. (1998) Arômes. In: *Œnologie - Fondements Scientifiques et Technologiques*, Cap. n°5, Lavoisier Tec & Doc, Paris, 163-235
- Belancic A., Agosin E., Ibacache A., Bordeu E., Baumes R.L., Razungles A., Bayonove C.L. (1997) Influence of sun exposure on the aromatic composition of chilean Muscat grape cultivars Moscatel de Alejandria and Moscatel Rosada. *Am. J. Enol. Vitic.*, 48 (2), 181-186
- Bell A.A., Ough C.S., Kliwer W.M. (1979) Effects on must and wine composition, rates of fermentation, and wine quality of nitrogen fertilization of *Vitis vinifera* var. Thompson Seedless grapevines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 30 (2), 124-129
- Beloqui A.A., Guedes-de-Pinho P., Bertrand A. (1995) Importance de la N-3-(méthylthiopropyl)acétamide et de l'acide 3-méthylthiopropionique dans les vins. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 29 (1), 17-26
- Bertrand A. (1978) Influence du débourage et de la température de fermentation sur les teneurs en substances volatiles des vins blancs. *Ann. Technol. Agric.*, 27 (1), 231-233
- Bertrand A. (1981) Formation des substances volatiles au cours de la fermentation alcoolique. Incidence sur la qualité du vin. *Colloque Soc. Fr. Microbiol.*, Reims, 251-267
- Bertrand A. (1989) Ceppi di lievito e loro sviluppo in relazione agli aromi e alla stabilità dei vini. *Vini d'Italia*, 27-33
- Bertrand A., Miele A. (1984) Influence de la clarification du moût de raisin sur la teneur en acides gras. *Conn. Vigne Vin*, 18 (4), 293-297
- Bertrand A., Torres-Alegre V. (1984) Incidence de l'action de l'oxygène sur la formation des produits secondaires de la fermentation alcoolique du moût de raisin. *Sci. Aliments*, 4 (1), 45-64
- Bidan P. (1975) Relation entre la teneur des vins en alcools supérieures et la teneur des moûts en substances azotées en particulier en acides aminés. *Bull. OIV*, 48 (536), 842-867
- Biron C., Cordonnier R.E., Glory O., Günata Y.Z., Sapis J.C. (1988) Étude, dans le raisin, de l'activité α -glucosidase. *Conn. Vigne Vin*, 22 (2), 125-134
- Bitteur S.M., Baumes R.L., Bayonove C.L., Versini G., Martin C.A., Dalla Serra A. (1990) 2-exo-hydroxy-1,8-cineole: a new component from grape var. Sauvignon. *J. Agric. Food Chem.*, 38 (5), 1210-1213
- Bitteur S.M., Tesnière C., Fauconnet A., Bayonove C.L., Flanzly C. (1996) Carbonic anaerobiosis of Muscat grape. 2- Changes in the distribution of free and bound terpenols. *Sci. Aliments*, 16 (1), 37-48
- Bohlmann J., Meyer-Gauen G., Croteau R. (1998) Plant terpenoid synthases: molecular biology and phylogenetic analysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 95, 4126-4133

- Boidron J.-N. (1978) Relation entre les substances terpéniques et la qualité du raisin (rôle du *Botrytis cinerea*). *Ann. Technol. Agric.*, 27 (1), 141-145
- Boidron J.-N., Torres P. (1982) Étude et recherche d'un indicateur aromatique des V.D.N. muscats. *Bulletin Technique des P. O.*, 105, 106-111
- Boidron J.-N., Chatonnet P., Pons M. (1988) Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. *Conn. Vigne Vin*, 22 (4), 275-294
- Bonnländer B., Baderschneider B., Messerer M., Winterhalter P. (1998) Isolation of two novel terpenoid glucose esters from Riesling wine. *J. Agric. Food Chem.*, 46 (4), 1474-1478
- Bouchilloux P., Darriet P., Henry R., Lavigne-Cruège V., Dubourdiou D. (1998) Identification of volatile and powerful odorous thiols in bordeaux red wine varieties. *J. Agric. Food Chem.*, 46 (8), 3095-3099
- Bureau S., Baumes R.L., Razungles A. (2000) Effects of vine or bunch shading on the glycosylated flavor precursors in grapes of *Vitis vinifera* L. cv. Syrah. *J. Agric. Food Chem.*, 48 (4), 1290-1297
- Cabaroglu T., Canbas A., Baumes R.L., Bayonove C.L., Lepoutre J.P., Günata Y.Z. (1997) Aroma composition of a white wine of *Vitis vinifera* L. cv. Emir as affected by skin contact. *J. Food Science*, 62 (4), 680-683
- Cabrera M.J., Moreno J., Ortega J.M., Medina M. (1988) Formation of ethanol, higher alcohols, esters, and terpenes by five yeast strains in various degrees of ripeness. *Am. J. Enol. Vitic.*, 39 (4), 283-287
- Campos L.S., Mourato M. (1999) *Nomenclatura dos Compostos Orgânicos*. Escolar Editora
- Castino M. (1988) Connaissance de la composition du raisin et du vin: passage au vin des substances non transformées par la fermentation; apparition dans le vin des substances nées lors de la fermentation. *Bull. OIV*, 61 (689-690), 539-553
- Castro R., Mota T., Garrido J., Campelo J. (1998) Alternatives de conduite pour les vignes en forte pente dans la Région des "Vinhos Verdes". *10^{èmes} Journées Groupe Européen d'Études des Systèmes de Conduite de la Vigne*, Changins, Suisse, 26-28 Mai, 224-227
- Cerdeira A.L., Cabral M., Monteiro F.F. (1998) Contribuição para a caracterização organoléptica de vinhos brancos de casta da Região Demarcada dos Vinhos Verdes. *4^o Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, Évora, 20-22 Maio, 105-111
- Cerdeira A.L., Cabral M., Monteiro F.F. (1999) Contribution for the sensorial characterization of three wine varieties Alvarinho, Loureiro and Pedernã from the Vinhos Verdes Demarcated Region. *XXIV^{ème} Congrès Mondial de la Vigne et du Vin. 79^{ème} Assemblée Générale de l'OIV*, 5-9 Juillet, Mainz, Allemagne, 284-290
- Chappell J. (1995) The biochemistry and molecular biology of isoprenoid metabolism. *Plant Physiol.*, 107, 1-6
- Chatonnet P., Dubourdiou D., Boidron J.-N. (1992a) Le caractère phénolé des vins rouges: caractérisation, origine et moyens de lutte. *Rev. Fr. Œnol.*, 138, 21-24
- Chatonnet P., Dubourdiou D., Boidron J.-N., Pons M. (1992b) The origin of ethylphenols in wines. *J. Sci. Food Agric.*, 60, 165-178
- Chatonnet P., Dubourdiou D., Boidron J.-N., Lavigne V. (1993) Synthesis of volatile phenols by *Saccharomyces cerevisiae* in wines. *J. Sci. Food Agric.*, 62, 191-202
- Chen E.C.-H. (1978) The relative contribution of Ehrlich and biosynthetic pathways to the formation of fusel alcohols. *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, 36 (1), 39-43
- Chisholm M.G., Guiher L.A., Zaczekiewicz S. (1995) Aroma characteristics of aged Vidal blanc wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 46 (1), 56-62
- Cordonnier R.E. (1989) Mécanismes et facteurs de formation de composés à saveurs herbacées. *Rev. Œnologues*, 53S, 25-27
- Cordonnier R.E., Bayonove C.L. (1978) Les composantes variétales et préfermentaires de l'arôme des vins. *Parfums, Cosmétiques, Arômes*, 24, 67-77

- Cordonnier R.E., Bayonove C.L. (1981) Étude de la phase préfermentaire de la vinification: extraction et formation de certains composés de l'arôme; cas des terpenols, des aldéhydes et des alcools en C₆. *Conn. Vigne Vin*, 15 (4), 269-286
- Cordonnier R.E., Günata Y.Z., Baumes R.L., Bayonove C.L. (1989) Recherche d'un matériel enzymatique adapté à l'hydrolyse des précurseurs d'arôme de nature glycosidique du raisin. *Conn. Vigne Vin*, 23 (1), 7-23
- Crouzet J., Flanzly C., Günata Y.Z., Pellerin P., Sapis J.C. (1998) Les enzymes en œnologie. In: *Œnologie - Fondements Scientifiques et Technologiques*, Cap. n°10, Lavoisier Tec & Doc, Paris, 361-411
- Curvelo-Garcia A.S. (1988) *Controlo da Qualidade dos Vinhos: Química Enológica – Métodos Analíticos*. Instituto da Vinha e do Vinho
- CVRVV (1999) *O Vinho Verde e a sua Região Demarcada*. Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes, Departamento de Marketing, Porto, Abril
- Darriet P. (1993) Recherches sur l'arôme et les précurseurs d'arôme du Sauvignon. Applications technologiques. *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*, 316, 1332-1335
- Darriet P., Lavigne-Cruège V., Tominaga T. (1999) Un paradoxe: les composés soufrés volatils responsables de défauts et de qualités dans les vins. In: *La Dégustation. J. Int. Sci. Vigne Vin n° Hors Série*, 137-143
- Delcroix A., Günata Y.Z., Sapis J.C., Salmon J.-M., Bayonove C.L. (1994) Glycosidase activities of three enological yeast strains during winemaking: effect on the terpenol content of Muscat wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 45 (3), 291-296
- Di Stefano R. (1986) Evoluzione dei composti responsabili dell'aroma di moscato durante la maturazione dell'uva, la fermentazione dei mosti e la conservazione dei vini. *Atti Accad. Italiana Vite Vino*, 38, 233-244
- Di Stefano R. (1989) Evoluzione dei composti terpenici liberi e glucosidici e degli actinidioli durante la conservazione dei mosti e dei vini in funzione del pH. *Riv. Vitic. Enol. Conegliano*, 42 (2), 11-23
- Di Stefano R. (1999) Advances in the study of secondary metabolites occurring in grapes and wines. *Drugs Exptl. Clin. Res.*, 25 (2/3), 53-56
- Di Stefano R., Castino M. (1983) Evoluzione dei composti di natura terpenica durante la conservazione dell'Asti spumante. *Riv. Vitic. Enol. Conegliano*, 5, 245-258
- Di Stefano R., Maggiorotto G., Gianotti S. (1992) Trasformazioni di nerolo e geraniolo indotte dai lieviti. *Riv. Vitic. Enol. Conegliano*, 1, 43-49
- Dimitriadis E., Williams P.J. (1984) The development and use of a rapid analytical technique for estimation of free and potentially volatile monoterpene flavorants of grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, 35 (2), 66-71
- Dubois (1993) Les arômes des vins et leurs défauts. *Rev. Fr. Œnol.*, 144, 63-72
- Dubois P. (1994a) Les arômes des vins et leurs défauts (cont.). *Rev. Fr. Œnol.*, 145, 27-40
- Dubois P. (1994b) Les arômes des vins et leurs défauts (cont.). *Rev. Fr. Œnol.*, 146, 39-50
- Dubourdieu D. (1986) Wine technology: current trends. *Experientia*, 42, 914-921
- Dubourdieu D. (1988) Compostos aromáticos. In: *I Jornadas de Enologia - Escola Superior de Biotecnologia*, Porto, 19-21 de Abril
- Dubourdieu D., Ollivier C., Boidron J.-N. (1986) Incidence des opérations préfermentaires sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins blancs secs. *Conn. Vigne Vin*, 20 (1), 53-76

- Dubourdiou D., Darriet P., Ollivier C., Boidron J.-N., Ribéreau-Gayon P. (1988) Rôle de la levure *Saccharomyces cerevisiae* dans l'hydrolyse enzymatique des hétérosides terpéniques du jus de raisin. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 306 (série III) 489-493
- Ducruet V., Flanzly C., Bourzeix M., Chambroy Y., Tacchini M. (1983) Les constituants volatils des vins jeunes de macération carbonique. *Sci. Aliments*, 3 (3), 413-426
- Dugelay I. (1993) L'arôme du raisin: étude des précurseurs hétérosidiques et des activités enzymatiques exogènes impliquées dans leur hydrolyse. Applications technologiques. *Thèse Doctorat*, École Supérieure Agronomique de Montpellier
- Dugelay I., Günata Y.Z., Sapis J.C., Bayonove C.L. (1992) Étude de l'origine du citronellol dans les vins. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 26 (3), 177-184
- Dugelay I., Günata Y.Z., Bitteur S.M., Sapis J.C., Baumes R.L., Bayonove C.L. (1993a) Formation of volatile phenols from cinnamic precursors during winemaking: the role of cinnamoyl esterase from commercial enzymic preparations. In: *Progress in Flavour Precursor Studies - Analysis, Generation, Biotechnology*. Schreier, P., Winterhalter, P. (Eds.). Allured Pub., Carol Stream, 189-193
- Dugelay I., Günata Y.Z., Sapis J.C., Baumes R.L., Bayonove C.L. (1993b) Role of cinnamoyl esterase activities from preparations on the formation of volatile phenols during winemaking. *J. Agric. Food Chem.*, 41 (11), 2092-2096
- Dugelay Y., Baumes R.L., Günata Y.Z., Razungles A., Bayonove C.L. (1995) Évolution de l'arôme au cours de la conservation du vin: formation de 4-(1-éthoxyéthyl)-phénol et 4-(1-éthoxyéthyl)-gâïacol. *Sci. Aliments*, 15 (5), 423-433
- Dupin I., Günata Y.Z., Sapis J.C., Bayonove C.L. (1992) Production of β -apiosidase by *Aspergillus niger*. Partial purification, properties, and effect on terpenyl apiosilglucosides from grape. *J. Agric. Food Chem.*, 40 (10), 1886-1891
- Edwards T.L., Singleton V.L., Boulton R. (1985) Formation of ethyl esters of tartaric acid during wine aging: chemical and sensory effects. *Am. J. Enol. Vitic.*, 36 (2), 118-124
- Enzell C. (1985) Biodegradation of carotenoids - an important route to aroma compounds. *Pure Appl. Chem.*, 57 (5), 693-700
- Etiévant P.X. (1991) Wine. In: *Volatile Compounds in Foods and Beverages*, Cap. n° 14, Henk Maarse (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 483-546
- Etiévant P.X., Issanchou S.N., Bayonove C.L. (1983) The flavour of Muscat wine: the sensory contribution of some volatile compounds. *J. Sci. Food Agric.*, 34, 497-504
- Fagan G.L., Kepner R.E., Webb A.D. (1981) Production of linalool, cis- and trans-nerolidol, and trans, trans-farnesol by *Saccharomyces fermentati* growing as a film on simulated wine. *Vitis*, 20, 36-42
- Falqué E. (1998) Caracterización de los aromas de cepas autóctonas de Galicia. *Tese de Doutoramento*, Universidade de Vigo
- Falqué E., Fernández E. (1996) Effects of different skin contact times on Treixadura wine composition. *Am. J. Enol. Vitic.*, 47 (3), 309-312
- Falqué E., Fernández E. (1999) Vinification effects in white wine flavor composition. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 95 (3), 107-110
- Fazzalari F.A. (1978) *Compilation of Odor and Taste Threshold Values Data*. Edited by F.A. Fazzalari, ASTM Data Series DS48A, Philadelphia, Pa.
- Feijó R.G., Cardoso A.H. (1990) *Os Vinhos Verdes*. Enciclopédia dos Vinhos de Portugal, Volume 1, Chaves Ferreira - Publicações, S.A.
- Ferreira B., Hory C., Bard M.H., Taisant C., Olsson A., Le Fur Y. (1995) Effects of skin contact and settling on the level of the C18:2, C18:3 fatty acids and C₆ compounds in burgundy Chardonnay musts and wines. *Food Quality and Preference*, 6, 35-41

- Francis I.L., Sefton M.A., Williams P.J. (1992) Sensory descriptive analysis of the aroma of hydrolysed precursor fractions from Semillon, Chardonnay and Sauvignon blanc grape juices. *J. Sci. Food Agric.*, 59, 511-520
- Francis I.L., Sefton M.A., Williams P.J. (1994) The sensory effects of pre- or post-fermentation thermal processing on Chardonnay and Semillon wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 45 (2), 243-251
- Galdini C., Bonomi F., Pifferi P.G., Lanzarini G., Galante Y.M. (1994) Kinetic and immobilization studies on fungal glycosidases for aroma enhancement in wine. *Enzyme Microb. Technol.*, 16 (April), 286-291
- Galhano A. (1986) *O Vinho Verde – Uma Região Demarcada, Uma Denominação de Origem*. Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes, Porto
- Gallifuoco A., D'Ercole L.D., Alfani F., Cantarella M., Spagna G., Pifferi P.G. (1998) On the use of chitosan-immobilized β -glucosidase in wine-making: kinetics and enzyme inhibition. *Process Biochem.*, 33 (2), 163-168
- García-Jares C., Carro-Mariño N., Muñiz-Alonso G., Cela-Torrijos R. (1994) Research on the terpenic composition of galician musts and wines by GC-MS. *Proceedings of the Sixteenth International Symposium on Capillary Chromatography*, Sandra P. (Ed.), 602-609
- Garofolo A., Piracci A. (1994) Évolution des esters des acides gras pendant la conservation des vins. Constantes d'équilibre et énergies d'activation. *Bull. OIV*, 757-758, 225-245
- Gholami M., Hayasaka Y., Coombe B.G., Jackson J.F., Robinson S.P., Williams P.J. (1995) Biosynthesis of flavour compounds in Muscat Gordo blanco grape berries. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 1, 19-24
- Gramatica P., Manito P., Maria Ranzi B., Delbianco A., Francavilla M. (1982) Stereospecific reduction of geraniol to (R)-(+)-citronellol by *Saccharomyces cerevisiae*. *Experientia*, 38, 775-776
- Groat M., Ough C.S. (1978) Effects of insoluble solids added to clarified musts on fermentation rate, wine composition, and wine quality. *Am. J. Enol. Vitic.*, 29 (2), 112-119
- Guedes-de-Pinho P. (1991) Caractérisation de vins de la Région des Vinhos Verdes au Portugal. *Diplôme d'Études Approfondies*. Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux II
- Guedes-de-Pinho P. (1994) Caractérisation des vins de la Région de Vinhos Verdes au Portugal – Reconnaissance chimique et sensorielle des vins de cépages blancs non *Vitis vinifera*. *Thèse Doctorat*, Université de Bordeaux II
- Guedes-de-Pinho P., Santos C., Vasconcelos I., Silva M.C., Hogg T., Cabral L., Vieira M., Pessanha M., Soares Franco J.M. (1998) Defining the uniqueness of monovarietal wines from native portuguese varieties of *Vitis vinifera*. *XXIII^{ème} Congrès Mondial de la Vigne et du Vin*, Lisboa, 22-27 Juin, 83-88
- Gueguen Y., Chemardin P., Janbon G., Arnaud A., Galzy P. (1996) A very efficient β -glucosidase catalyst for the hydrolysis of flavor precursors of wines and fruit juices. *J. Agric. Food Chem.*, 44 (8), 2336-2340
- Gueguen Y., Chemardin P., Pien S., Arnaud A., Galzy P. (1997) Enhancement of aromatic quality of Muscat wine by the use of immobilized β -glucosidase. *J. Biotechnol.*, 55, 151-156
- Günata Y.Z., Bayonove C.L., Baumes R.L., Cordonnier R.E. (1985a) The aroma of grapes. I. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some aroma components. *J. Chromatogr.*, 331, 83-90
- Günata Y.Z., Bayonove C.L., Baumes R.L., Cordonnier R.E. (1985b) The aroma of grapes. II. Localisation and evolution of free and bound fractions of some grape aroma components c.v. Muscat during first development and maturation. *J. Sci. Food Agric.*, 36, 857-862
- Günata Y.Z., Bayonove C.L., Baumes R.L., Cordonnier R.E. (1986) Stability of free and bound fractions of some aroma components of grapes cv. Muscat during the wine processing: Preliminary results. *Am. J. Enol. Vitic.*, 37 (2), 112-114
- Günata Y.Z., Bitteur S.M., Brillouet J.-M., Bayonove C.L., Cordonnier R.E. (1988) Sequential enzymic hydrolysis of potentially aromatic glycosides from grape. *Carbohydrate Research*, 184, 139-149

- Günata Y.Z., Bitteur S.M., Baumes R.L., Sapis J.C., Bayonove C.L. (1990a) Activités glycosidases en vinification. Perspectives d'exploitation des précurseurs d'arôme de raisin, de nature glycosidique. *Rev. Fr. Œnol.*, 122, 37-41
- Günata Y.Z., Brillouet J.-M., Voirin S., Baumes R.L., Cordonnier R.E. (1990b) Purification and some properties of an α -L-arabinofuranosidase from *Aspergillus niger*. Action on grape monoterpényl arabinofuranosylglucosides. *J. Agric. Food Chem.*, 38 (3), 772-776
- Günata Y.Z., Bayonove C.L., Tapiero C., Cordonnier R.E. (1990c) Hydrolysis of grape monoterpényl β -D-glucosides by various β -glucosidases. *J. Agric. Food Chem.*, 38 (5), 1232-1236
- Günata Y.Z., Dugelay I., Sapis J.C., Baumes R.L., Bayonove C.L. (1990d) Action des glycosidases exogènes au cours de la vinification: libération de l'arôme a partir de précurseurs glycosidiques. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 24 (3), 133-144
- Günata Y.Z., Dugelay I., Sapis J.C., Baumes R.L., Bayonove C.L. (1993) Role of enzymes in the use of the flavour potential from grape glycosides in winemaking. In: *Progress in Flavour Precursor Studies - Analysis, Generation, Biotechnology*, P. Schreier and P. Winterhalter (Eds.). Allured Pub., Carol Stream, 219-234
- Günata Y.Z., Blondeel C., Vallier M.J., Lepoutre J.P., Sapis J.C., Watanabe N. (1998) An endoglycosidase from grape berry skin of cv. M. Alexandria hydrolysing potentially aromatic disaccharide glycosides. *J. Agric. Food Chem.*, 46 (7), 2748-2753
- Guth, H. (1997) Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *J. Agric. Food Chem.*, 45 (8), 3027-3032
- Harris R.L.N., Lacey M.J., Brown W.V., Allen M.S. (1987) Determination of 2-methoxy-3-alkylpyrazines in wine by gas chromatography/mass spectrometry. *Vitis*, 26, 201-207
- Henschke P.A., Jiranek V. (1993) Yeasts - metabolism of nitrogen compounds. In: *Wine - Microbiology and Biotechnology*. G.H. Fleet (Ed.), Cap. n°4, Harwood Academic Publishers, Switzerland, 77-164
- Heymann H., Noble A.C., Boulton R. (1986) Analysis of methoxypyrazines in wines. 1. Development of a quantitative procedure. *J. Agric. Food Chem.*, 34 (2), 268-271
- Houtman A.C., Marais J., Du Plessis C.S. (1980) Factors affecting the reproducibility of fermentation of grapes juice and of the aroma composition of wines. I. Gape maturity, sugar, inoculum concentration, aeration, juice turbidity and ergosterol. *Vitis*, 19, 37-54
- Killian E., Ough C.S. (1979) Fermentation esters - formation and retention as affected by fermentation temperature. *Am. J. Enol. Vitic.*, 30 (4), 301-305
- Kinzer G., Schreier P. (1980) Influence of different pressing systems on the composition of volatile constituents in unfermented grape musts and wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 31 (1), 7-13
- Klingshirn L.M., Liu J.R., Gallander J.F. (1987) Higher alcohol formation in wines as related to the particle size profiles of juice insoluble solids. *Am. J. Enol. Vitic.*, 38 (3), 207-210
- Lacey M.J., Allen M.S., Harris R.L.N., Brown W.V. (1991) Methoxypyrazines in Sauvignon blanc grapes and wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 42 (2), 103-108
- Lavigne V., Boidron J.-N., Dubourdiou D. (1992) Formation des composés lourds au cours de la vinification des vins blancs secs. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 26 (2), 75-85
- Lecas M., Günata Y.Z., Sapis J.C., Bayonove C.L. (1991) Purification and partial characterization of β -glucosidase from grape. *Phytochemistry*, 30 (2), 451-454
- Lema C., Garcia-Jares C., Orriols I., Angulo L. (1996) Contribution of *Saccharomyces* and non-*Saccharomyces* populations to the production of some components of Albariño wine aroma. *Am. J. Enol. Vitic.*, 47 (2), 206-216
- Lepe J.S., Leal B.I. (1990) *Microbiología Enológica – Fundamentos de Vinificación*. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid

- Lepe J.S. (1995) Aromas de fermentación, defectos olfativos y metabolismo microbiano. *XXI Congreso Mundial de la Viña y el Vino. 75ª Asamblea General de la O.I.V.*, Uruguay, 27 Noviembre - 4 Diciembre, 95-120
- Loureiro M.D., Martínez M.C., Boursiquot J.-M., This P. (1998) Molecular marker analysis of *Vitis vinifera* Albariño and some similar grapevine cultivars. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 123 (5), 842-848
- Marais J. (1978) The effect of pH on esters and quality of Colombar wine during maturation. *Vitis*, 17, 396-403
- Marais J. (1983) Terpenes in the aroma of grapes and wines: a review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 4 (2), 49-60
- Marais J. (1987) Terpene concentrations and wine quality of *Vitis vinifera* L. cv. Gewürztraminer as affected by grape maturity and cellar practices. *Vitis*, 26, 231-245
- Marais J., Pool H.J. (1980) Effect of storage time and temperature on the volatile composition and quality of dry white table wines. *Vitis*, 19, 151-164
- Marais J., van Wyk C.J. (1986) Effect of grape maturity and juice treatments on terpene concentrations and wine quality of *Vitis vinifera* L. cv. Weisser Riesling and Bukettraube. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 7 (1), 26-35
- Marais J., Rapp A. (1991) The selection of aroma-rich clones of *Vitis vinifera* L. cv. Gewürztraminer and Weisser Riesling by means of terpene analysis. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 12 (1), 51-56
- Marais J., van Wyk C.J., Rapp A. (1992a) Effect of sunlight and shade on norisoprenoid levels in maturing Weisser Riesling and Chenin blanc grapes and Weisser Riesling wines. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 13 (1), 23-32
- Marais J., van Wyk C.J., Rapp A. (1992b) Effect of storage time, temperature and region on the levels of 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene and other volatiles, and on quality of Weisser Riesling wines. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 13 (1), 33-44
- Marais J., Versini G., van Wyk C.J., Rapp A. (1992c) Effect of region on free and bound monoterpene and C₁₃-norisoprenoid concentrations in Weisser Riesling wines. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 13 (2), 71-77
- Marchetti R., Guerzoni M.E. (1987) Effets de l'interaction souche de levure/composition du moût sur la production, au cours de la fermentation, de quelques métabolites volatils. *Conn. Vigne Vin*, 21 (2), 113-125
- Marinos V.A., Tate M.E., Williams P.J. (1994) Protocol for FAB MS/MS characterization of terpene disaccharides of wine. *J. Agric. Food Chem.*, 42 (11), 2486-2492
- Masqué C., Abbott N.A., Bartra E., Minguez S. (1995) Uso de enzimas en la elaboración de vinos blancos y tintos y apreciación sensorial. *XXI Congreso Mundial de la Viña y el Vino, 75ª Asamblea General de la O.I.V.*, Uruguay, 27 Noviembre-4 Diciembre, 51- 69
- Mateo J.J., Di Stefano R. (1997) Description of the β -glucosidase activity of wine yeasts. *Food Microbiology*, 14, 583-591
- McCaskill D., Croteau R. (1998a) Bioengineering terpenoid production: current problems. *Engineering Crop Plants for Industrial end Uses*, 14, 189-203
- McCaskill D., Croteau R. (1998b) Some caveats for bioengineering terpenoid metabolism in plants. *Trends Biotechnol.*, 16, 349-355
- Meilgaard M.C. (1975) Flavor chemistry of beer. Part II: flavor and threshold of 239 aroma volatiles. *MBAA Technical Quarterly*, 12 (3), 151-168
- Meilgaard M.C., Civille G.V., Carr B.T. (1999) *Sensory Evaluation Techniques*. CRC Press, 3rd edition
- Miller G.C., Amon J.M., Simpson R.F. (1987) Loss of aroma compounds in carbon dioxide effluent during white wine fermentation. *Food Technology in Australia*, 39 (5), 246-253
- Moret I., Scarponi G., Gescon P. (1984) Aroma components as discriminating parameters in the chemometric classification of Venetian white wines. *J. Sci. Food Agric.*, 35, 1004-1011

- Morrot G., Brochet F. (2000) Ce que le nez peut dire. *In: La Dégustation, J. Int. Sci. Vigne et Vin, n° Hors Série*, 15-18
- Mota T., Garrido J., Sousa J., Pereira M.J., Castro R. (1996) L'analyse du rendement et de la qualité dans la relation cépage x porte-greffes (cv. Loureiro). *9^{mes} Journées Groupe Européen d'Études des Systèmes de Conduite de la Vigne*, Budapest, Hongrie, 21-23 Août, 317-321
- Mota T., Garrido J., Pereira M.J., Martins A., Castro R. (1998) Loureiro: caractérisation cultural de huit clones en selection. *XXIII^{eme} Congrès Mondial de la Vigne et du Vin*, Lisboa, Portugal, 22-27 Juin
- Moutounet M. (1969) Biosynthèse des alcools supérieurs des boissons fermentées. *Ann. Technol. Agric.*, 18 (3), 249-261
- Müller C.J., Kepner R.E., Webb A.D. (1973) Lactones in wine - a review. *Am. J. Enol. Vitic.*, 24 (1), 5-9
- Nagel C.W., Baranowski J.D., Wulf L.W., Powers J.R. (1979) The hydrocinnamic acid tartaric acid ester content of musts and grape varieties grown in the pacific northwest. *Am. J. Enol. Vitic.*, 30 (3), 198-201
- Nicolini G., Versini G., Amadei E. (1996a) Caratteristiche qualitative del vino Müller-Thurgau del Trentino in relazione ad interventi di tecnica enologica. *Riv. Vitic. Enol.*, 49 (2), 37-57
- Nicolini G., Versini G., Amadei E., Marchio M (1996b) 3-hexen-1-ol isomers in Müller-Thurgau wines: a "varietal" characteristic affected by must sulfiting time. *Vitis*, 35 (3), 147-148
- Nicolini G., Versini G., Dalla Serra A., Seppi A., Falcetti M. (1996c) Peculiarities in the aroma compounds of Müller-Thurgau wines from different grape growing areas. *In: Œnologie 95 - 5^{eme} Symposium International d'Œnologie*, Aline Lonvaud-Funel (Coord.), Lavoisier Tec & Doc, 539-543
- Nykänen L. (1986) Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. *Am. J. Enol. Vitic.*, 37 (1), 84-96
- Oliveira e Pinho A.J. (1993) *Compêndio de Ampelologia*. Volume I, Figueirinhas
- Oliveira J.M. (1995) Influência da Tecnologia de Vinificação sobre a Qualidade Aromática de Vinhos da Casta Loureiro. *Trabalho de Síntese, Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica*, Universidade do Minho, Braga
- Oliveira J.M., Sousa Maia J., Maia M.O. (1997) Application de bentonite aux moûts en fermentation: effet sur la formation et évolution du méthanol et des alcools supérieurs en deux cépages de la région des "Vinhos Verdes", Loureiro et Trajadura. *XII^{eme} Congrès Mondial de la Vigne et du Vin*, Buenos Aires, Argentina, 1-8 Décembre
- Oliveira J.M., Maia M.O., Baumes R.L., Bayonove C.L. (1999) Teneur en norisoprénoïdes en C₁₃ des cépages portugais Loureiro et Alvarinho. *XX^{eme} Congrès Mondial de la Vigne et du Vin, 79^{eme} Assemblée Générale de L'OIV*, 5-9 Juillet, Mainz, Allemagne, 225-232
- Oliveira J.M., Baumes R.L., Bayonove C.L., Maia M.O. (2000a) Différentiation des cépages portugais Loureiro et Alvarinho basée sur la composition monoterpénique libre. *In: Œnologie 99 - VI^{eme} Symposium International d'Œnologie*. A. Lonvaud-Funel (Coord.). Éditions Tec & Doc, 152-156
- Oliveira J.M., Maia M.O., Baumes R.L., Bayonove C.L. (2000b) Free and bound aromatic components of Loureiro and Alvarinho grape varieties from the Vinhos Verdes region. *Vitic. Enol. Sci.*, 55 (1), 13-20
- Ollivier C., Stonestreet T., Larue F., Dubourdiou D. (1987) Incidence de la composition colloïdale des moûts blancs sur leur fermentescibilité. *Conn. Vigne Vin*, 21 (1), 59-70
- Ong K.C., Acree T.E. (1999) Similarities in the aroma chemistry of Gewürztraminer variety wines and lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit. *J. Agric. Food Chem.*, 47 (2), 665-670
- Orejas M., Ibáñez E., Ramón D. (1999) The filamentous fungus *Aspergillus nidulans* produces an α -L-rhamnosidase of potential enological interest. *Lett. Appl. Microbiol.*, 28, 383-388
- Orriols I., Moreno Camacho F.M. (1991) Influencia de las levaduras en la formación de sustancias volátiles en la vinificación de la variedad Albariño. *Vitivinicultura*, 2 (6), 21-24

- Orriols I., Moreno Camacho F.M. (1992) Elaboración de vino Albariño. Incidencia de la maceración pelicular. Experiencias de 1989 e 1990. *Vitivinicultura*, 3 (1), 41-45
- Orriols I., Alvarez V., Perez J., Rega J. (1993) Les cépages blancs de Galice - Albariño, Loureira, Godello, Treixadura - et leurs composés volatils. In: *Connaissance Aromatique des Cépages et Qualité des Vins*. C.L. Bayonove, J. Crouzet, C. Flanzky, Martin, J.C. Sapis (Eds.). Actes du Symposium International, Lattes, Montpellier, 9-10 Février. *Revue Française d'Enologie*, 166-171
- Ough C.S., Berg H.W. (1971) Simulated mechanical harvest and gondola transport. II. Effect of temperature, atmosphere, and skin contact on chemical wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 23 (4), 194-198
- Ough C.S., Nagel C.W. (1978) Hydroxycinnamic acid-tartaric acid ester content in mature grapes and during the maturation of white Riesling wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 29 (4), 277-281
- Ough C.S., Lee T.H. (1981) Effect of vineyard nitrogen fertilization level on the formation of some fermentation esters. *Am. J. Enol. Vitic.*, 32 (2), 125-127
- Park S.K., Boulton R., Bartra E., Noble A.C. (1994) Incidence of volatile sulfur compounds in California wines. A preliminary survey. *Am. J. Enol. Vitic.*, 45 (3), 341-344
- Peynaud E. (1980) *Le Goût du Vin*. Dunod, Bordas, Paris
- Portmann M. (2000) Anatomie des organes des sens. In: *La Dégustation*, *J. Int. Sci. Vigne Vin*, n° Hors Série, 10-13
- Puig-Deu M., López-Tamames E., Bruxaderas S., Torre-Boronat M.C. (1996) Influence of must racking and fining procedures on the composition of white wine. *Vitis*, 35 (3), 141-145
- 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
- Ramey D.D., Bertrand A., Ough C.S., Singleton V.L., Sanders E. (1986) Effects of skin contact temperature on Chardonnay must and wine composition. *Am. J. Enol. Vitic.*, 37 (2), 99-106
- Rapp A. (1995) Possibilities of characterizing wine varieties by means of volatile flavor compounds. In: *Food Flavors: Generation, Analysis and Process Influence*, G. Charalambous (Ed.) - 8th International Flavor Conference, Cos, Greece, 6-8 July, Elsevier, 1703-1722
- Rapp A., Knipser W. (1979) 3,7-dimethyl-okta-1,5-dien-3,7-diol - eine neue terpenoide verbindung des trauben-und weinaromas. *Vitis*, 18, 229-233
- Rapp A., Mandery H. (1986) Wine aroma. *Experientia*, 42, 873-884
- Rapp A., Versini G. (1995) Influence of nitrogen compounds in grapes on aroma compounds of wines. In: *Food Flavors: Generation, Analysis and Process Influence*, G. Charalambous (Ed.), 8th International Flavor Conference, Cos, Greece, 6-8 July, Elsevier, 1659-1694
- Rapp A., Knipser W., Engel L. (1980) Identifizierung von 3,7-dimethyl-okta-1,7-dien-3,6-diol im trauben-und weinaroma von Muskatsorten. *Vitis*, 19, 226-229
- Rapp A., Mandery H., Ullemeyer H. (1983) 3,7-dimethyl-1,7-octandiol - eine neue terpen-komponente des trauben-und weinaromas. *Vitis*, 22, 225-230
- Rapp A., Mandery H., Ullemeyer H. (1984) Neue monoterpene diole in traubenmosten und weinen und ihre bedeutung für genese einiger cyclischer monoterpene. *Vitis*, 23, 84-92
- Rapp A., Guntert M., Almy J. (1985) Identification and significance of several sulfur-containing compounds in wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 36 (3), 219-221
- Ravaz N., Strehaiano P., Riba J.P. (1991) Analyse et modélisation de la croissance de populations levuriennes hétérogènes. 3^{ème} Congrès de Génie des Procédés, 4-6 Septembre, Compiègne
- Razungles A. (1985) Contribution à l'étude des caroténoïdes du raisin: teneur et localisation dans la baie, évolution au cours de la maturation. *Thèse Docteur-Ingénieur en Sciences Alimentaires*, École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier

- Razungles A., Günata Y.Z., Pinatel S., Baumes R.L., Bayonove C.L. (1993) Étude quantitative de composés terpéniques, norisoprénoides et de leurs précurseurs dans diverses variétés de raisins. *Sci. Aliments*, 13, 59-72
- Razungles A., Bayonove C.L. (1996) Les caroténoïdes du raisin et leur potentialité aromatique. In: *La Viticulture à l'Aube du III^{ème} Millénaire*, J. Int. Sci. Vigne Vin, n° Hors Série, 85-88
- Razungles A., Bayonove C.L., Cordonnier R.E., Baumes R.L. (1987) Étude des caroténoïdes du raisin à maturité. *Vitis*, 26, 183-191
- Razungles A., Bayonove C.L., Cordonnier R.E., Sapis J.C. (1988) Grape carotenoids: changes during the maturation period and localization in mature berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, 39 (1), 44-48
- Razungles A., Babic I., Sapis J.C., Bayonove C.L. (1996) Particular behaviour of epoxy xanthophylls during veraison and maturation of grape. *J. Agric. Food Chem.*, 44 (12), 3821-3825
- Razungles A., Baumes R.L., Dufour C., Sznaper C.N., Bayonove C.L. (1998) Effect of sun exposure on carotenoids and C₁₃-norisoprenoid glycosides in Syrah berries (*Vitis vinifera* L.). *Sci. Aliments*, 18 (4), 361-373
- Ribeiro, M.L., Moreira, A. (1986) *Carta geológica de Portugal escala 1/50000. Notícia explicativa da folha 1-B Monção*, Direcção Geral de Geologia e Minas, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa
- Ribéreau-Gayon P., Boidron J.-N., Terrier A. (1975) Aroma of Muscat grape varieties. *J. Agric. Food Chem.*, 23 (6), 1042-1047
- Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Ribéreau-Gayon P., Sudraud P. (1982) *Sciences et Techniques du Vin*. Bordas, Paris
- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdiou D. (2000) Varietal aroma. In: *Handbook of Enology. Volume 2 – The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments*, John Wiley & Sons Ltd., 187-206
- Rogerson F.S., Silva M.C. (1994) Étude des monoterpènes libres et potentiels présents dans des vins issus de cépages blancs portugais. *I Congrès International de la Vitiviniculture Atlantique*, Isla de la Toja, Pontevedra, Galicia, España, 15-19 Mai, 411-419
- Rogerson F.S., Grande H.J., Silva M.C. (1995) Enzymatic enhancement of free monoterpene content of a portuguese wine from a single, native grape variety, "Trajadura". *Biotechnol. Lett.*, 17 (1), 35-40
- Rohmer M. (1999) The discovery of a mevalonate independent pathway for isoprenoid biosynthesis in bacteria, algae and higher plants. *Nat. Prod. Rep.*, 16, 565-574
- Rosi I., Vinella M., Domizio P. (1994) Characterization of β -glucosidase activity in yeasts of oenological origin. *J. Appl. Bacteriol.*, 77, 519-527
- Roufet M., Bayonove C.L., Cordonnier R.E. (1987) Étude de la composition lipidique du raisin, *Vitis vinifera* L.: évolution au cours de la maturation et localisation dans la baie. *Vitis*, 26, 85-97
- Rozière C., Raginel F., Sanchez C., Strehaiano P. (1989) Implantation de levures sélectionnées. Étude en site industriel de vinification. *Rev. Fr. Œnol.*, 119, 37-41
- Ruzicka L. (1953) The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds. *Experientia*, 9 (10), 357-367
- Salo P. (1970) Determining the odor thresholds for some compounds in alcoholic beverages. *J. Food Sci.*, 35, 95-99
- Sapis J.C., Delteil D., Feuillat M., Guilloux-Benatier M. (1998) Les vins blancs secs. In: *Œnologie - Fondements Scientifiques et Technologiques*, cap. n°. 17.2, Claude Flanzy (Coordonnateur), Lavoisier Tec & Doc, 718-736
- Schreier P. (1979) Flavor composition of wines: a review. *Cr. R. Food Sci. Nut.*, 12, 59-111
- Schreier P., Drawert F., Junker A. (1974) Identifizierung von 3,7-dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol als flüchtige Komponente des Trauben- und Weinaromas. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.*, 155, 98-99

- Schreier P., Drawert F., Junker A. (1976) Identification of volatile constituents from grapes. *J. Agric. Food Chem.*, 24 (2), 331-336
- Schulthess D., Ettlinger L. (1978) Influence of the concentration of branched chain amino acids on the formation of fusel alcohols. *J. Inst. Brew.*, 84 (Jul./Aug.), 240-243
- Sefton M.A., Skouroumounis G.K., Massy-Westropp R.A., Williams P.J. (1989) Norisoprenoids in *Vitis vinifera* white wine grapes and the identification of a precursor of damascenone in these fruits. *Aust. J. Chem.*, 42, 2071-2084
- Sefton M.A., Francis I.L., Williams P.J. (1993) The volatile composition of Chardonnay juices: a study by flavor precursor analysis. *Am. J. Enol. Vitic.*, 44 (4), 359-369
- Shinohara T. (1984) L'importance des substances volatiles du vin. Formation et effets sur la qualité. *Bull. OIV*, 641-642, 606-618
- Shinohara T., Watanabe M. (1981) Effects of fermentation conditions and aging temperature on volatile ester contents in wine. *Agric. Biol. Chem.*, 45 (11), 2645-2651
- Shoseyov O., Bravdo B.-A., Ikan R., Chet I. (1988) Endo- β -glucosidase from *Aspergillus niger* grown on a monoterpene glycoside-containing medium. *Phytochemistry*, 27 (7), 1973-1976
- Simpson R.F. (1978a) Aroma and compositional changes in wine with oxidation, storage and ageing. *Vitis*, 17, 274-287
- Simpson R.F. (1978b) 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene: an important contributor to the bottle aged bouquet of wine. *Chem. Ind.*, 1, 37
- Simpson R.F. (1979a) Aroma composition of bottle aged wine. *Vitis*, 18, 148-154
- Simpson R.F. (1979b) Some important aroma components of white wine. *Food Technology in Australia*, 516-522
- Simpson R.F., Miller G.C. (1983) Aroma composition of aged Riesling wine. *Vitis*, 22, 51-63
- Singleton V.L., Sieberhagen H.A., de Wet P., van Wyk C.J. (1975) Composition and sensory qualities of wines prepared from white grapes by fermentation with and without grape solids. *Am. J. Enol. Vitic.*, 26 (2), 62-69
- Soles R.M., Ough C.S., Kunkee R.E. (1982) Ester concentration differences in wine fermented by various species and strains of yeasts. *Am. J. Enol. Vitic.*, 33 (2), 94-98
- Soufleros E., Bertrand A. (1988) Les acides gras libres du vin: observations sur leur origine. *Conn. Vigne Vin*, 22 (4), 251-260
- Spagna G., Andreani F., Salatelli E., Romagnoli D., Pifferi P.G. (1998a) Immobilization of α -L-arabinofuranosidase on chitin and chitosan. *Process Biochem.*, 33 (1), 57-62
- Spagna G., Andreani F., Salatelli E., Romagnoli D., Casarini D., Pifferi P.G. (1998b) Immobilization of the glycosidases: α -L-arabinofuranosidase and β -D-glucopyranosidase from *Aspergillus niger* on a chitosan derivative to increase the aroma of wine. Part II. *Enzyme Microb. Technol.*, 23 (Nov./Dec.), 413-421
- Spedding D.J., Raut P. (1982) The influence of dimethyl sulphide and carbon disulphide in the bouquet of wines. *Vitis*, 21, 240-246
- Stevens K.L., Bomben A.L., McFadden W.H. (1966) Volatiles from grapes Muscat of Alexandria. *J. Agric. Food Chem.*, 14 (3), 249-252
- Strauss C.R., Dimitriadis E., Wilson B., Williams P.J. (1986a) Studies on the hydrolysis of two megastigma-3,6,9-triols rationalizing the origin of some volatile C₁₃ norisoprenoids of *Vitis vinifera* grapes. *J. Agric. Food Chem.*, 34 (1), 145-149
- Strauss C.R., Wilson B., Gooley P.R., Williams P.J. (1986b) Role of monoterpenes in grape and wine flavor. In: *Biogeneration of Aromas*, T. H. Parliament and R. Croteau (Eds.). ACS Symposium Series 317, American Chemical Society, Washington, 222-242

- Strauss C.R., Wilson B., Williams P.J. (1988) Novel monoterpene diols and diol glycosides in *Vitis vinifera* grapes. *J. Agric. Food Chem.*, 36 (3), 569-573
- Teixeira A.C., Teixeira C., Lopes J.T., Perez T.P. (1975) *Carta geológica de Portugal escala 1/50000. Notícia explicativa da folha 5-B Ponte da Barca*. Direção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Serviços de Geologia de Portugal, Lisboa
- Terrier A. (1972) Les composés terpéniques dans l'arôme des raisins et des vins de certaines variétés de *Vitis vinifera*. *Thèse Doctorat*, Université de Bordeaux I
- Tominaga T., Dubourdieu D. (2000) Recherches sur l'arôme variétal des vins de *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc et sa genèse à partir de précurseurs du raisin. *Rev. Œnologues*, 97, 22-28
- Tominaga T., Darriet P., Dubourdieu D. (1996) Identification de l'acétate de 3-mercaptophexanol, composé à forte odeur de buis, intervenant dans l'arôme des vins de Sauvignon. *Vitis*, 35 (4), 207-210
- Tominaga T., Murat M.-L., Dubourdieu D. (1998a) Development of a method for analyzing the volatile thiols involved in the characteristic aroma of wines made from *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc. *J. Agric. Food Chem.*, 46 (3), 1044-1048
- Tominaga T., Peyrot des Gachons C., Dubourdieu D. (1998b) A new type of flavor precursors in *Vitis vinifera* L. cv. *Sauvignon blanc*: S-cysteine conjugates. *J. Agric. Food Chem.*, 46 (12), 5215-5219
- Tominaga T., Guyot R.B., 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., Masneuf I., Dubourdieu D. (1995) Mise en évidence d'un S-conjugué de la cystéine, précurseur d'arôme du *Sauvignon*. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 29 (4), 227-232
- Usseglio-Tomasset L. (1983) Influence de la température de conservation sur les caractéristiques physico-chimiques et organoleptiques des vins (vins aromatiques). *Bull. OIV*, 623, 19-34
- Usseglio-Tomasset L., Di Stefano R. (1980) Profilo aromatico del moscato bianco del Piemonte. *Riv. Vitic. Enol. Conegliano*, 2, 1-13
- Vasserot Y., Chemadin P., Arnaud A., Galzy P. (1991) Purification and properties of the β -glucosidase of a new strain of *Candida molischiana* able to work at a low pH values: possible use in the liberation of bound terpenols. *J. Basic Microbiol.*, 31 (4), 301-312
- Vasserot Y., Arnaud A., Galzy P. (1993) Evidence for Muscat marc monoterpene glucosides hydrolysis by free or immobilized yeast β -glucosidase. *Bioresource Technology*, 43, 269-271
- Veloso A., Afonso J., Castro T., Coutinho J. (1998) Mineral nutrition, productivity and must quality of "Alvarinho" vineyards. *XXIII^{ème} Congrès Mondial de la Vigne et du Vin*, Lisboa, Portugal, 22-27 Juin, 64-69
- Versini G., Inama S., Sartori G. (1981) Indagine gascromatografica in colonna dei costituenti terpenici del terpenici del Riesling Renano del Trentino Alto Adige: distribuzione nell'acino, passaggio nel mosto e presenza nel vino a seconda di diverse tecniche di vinificazione. Considerazioni organoleptiche. *Vini d'Italia*, 23, 189-211
- Versini G., Dalla Serra A., Scienza A., Barchetti P. (1990) Particolarità compositive dell'uva e del vino Traminer aromatico. *Atti Simposio sul Traminer Aromatico*, Bolzano, 59-71
- Versini G., Dalla Serra A., Monetti A., de Micheli L., Mattivi F. (1993) Free and bound grape profiles variability within the family of muscat-called varieties. In: *Connaissance Aromatique des Cépées et Qualité des Vins*. C.L. Bayonove, J. Crouzet, C. Flanzy, Martin, J.C. Sapis (Eds.). Actes du Symposium International, Lattes, Montpellier, France, 9-10 Février, 12-21
- Versini G., Orriols I., Dalla Serra A. (1994) Aroma components of Galician Albariño, Loureira and Godello wines. *Vitis*, 33 (3), 165-170

- Versini G., Rapp A., Marais J., Mattivi F., Spraul M. (1996) A new 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene (TDN) precursor isolated from Riesling grape products: partial structure elucidation and possible reaction mechanism. *Vitis*, 35 (1), 15-21
- Voirin S., Baumes R.L., Bittéur S.M., Günata Y.Z., Bayonove C.L. (1990) Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes. *J. Agric. Food Chem.*, 38 (6), 1373-1378
- Voirin S., Baumes R.L., Sapis J.C., Bayonove C.L. (1992) Analytical methods for monoterpene glycosides in grape and wine. II. Qualitative and quantitative determination of monoterpene glycosides in grape. *J. Chromatogr.*, 595, 269-281
- Watanabe N., Messerer M., Winterhalter P. (1997) Uncommon glycoconjugates of 2-phenylethanol from rose flowers and Riesling wine. *Nat. Prod. Lett.*, 10, 39-42
- Williams P.J., Strauss C.R., Wilson B. (1980a) Hydroxylated linalool derivatives as precursors of volatile monoterpenes of Muscat grapes. *J. Agric. Food Chem.*, 28, 766-771
- Williams P.J., Strauss C.R., Wilson B. (1980b) New linalool derivatives in Muscat of Alexandria grapes and wines. *Phytochemistry*, 19, 1137-1139
- Williams P.J., Strauss C.R., Wilson B. (1981) Classification of the monoterpenoid composition of Muscat grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, 32 (3), 230-235
- Williams P.J., Strauss C.R., Wilson B., Massy-Westropp R.A. (1982a) Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes and wines. *Phytochemistry*, 21 (8), 2013-2020
- Williams P.J., Strauss C.R., Wilson B., Massy-Westropp R.A. (1982b) Studies on the hydrolysis of *Vitis vinifera* monoterpene precursor compounds and model monoterpene- β -D-glucosides rationalizing the monoterpene composition of grapes. *J. Agric. Food Chem.*, 30 (6), 1219-1223
- Williams P.J., Sefton M.A., Francis I.L. (1992) Glycosidic precursors of varietal grape and wine flavor. In: *Flavor Precursors - Thermal and Enzymatic Conversions*, R. Teranishi, G.R. Takeoka, M. Guntert (Eds.). ACS Symposium Series 490, American Chemical Society, Washington DC, 74-86
- Wilson B., Strauss C.R., Williams P.J. (1984) Changes in free and glycosidically bound monoterpenes in developing Muscat grapes. *J. Agric. Food Chem.*, 32 (4), 919-924
- Wilson B., Strauss C.R., Williams P.J. (1986) The distribution of free and glycosidically-bound monoterpenes among skin, juice, and pulp fractions of some white grape varieties. *Am. J. Enol. Vitic.*, 37 (2), 107-111
- Winterhalter P. (1991) 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene (TDN) formation in wine. 1. Studies on the hydrolysis of 2,6,10,10-tetramethyl-1-oxaspiro[4.5]dec-6-ene-2,8-diol rationalizing the origin of TDN and related C₁₃ norisoprenoids in Riesling wine. *J. Agric. Food Chem.*, 39 (10), 1825-1829
- Winterhalter P. (1992) Oxygenated C₁₃-norisoprenoids: important flavor precursors. In: *Flavor Precursors: Thermal and Enzymatic Conversions*. R. Teranishi, G.R. Takeoka, M. Guntert (Eds.). ACS Symposium Series 490, American Chemical Society, Washington DC, 98-115
- Winterhalter P. (1993) The generation of C₁₃-norisoprenoid volatiles in Riesling wine. In: *Connaissance Aromatique des Cépages et Qualité des Vins*, C.L. Bayonove, J. Crouzet, C. Flanzy, Martin, J.C. Sapis (Eds.). Revue Française d'Enologie, Lattes, France, 65-73
- Winterhalter P. (1996) Carotenoid-derived aroma compounds: biogenetic and biotechnological aspects. In: *Biotechnology for Improved Foods and Flavors*. G.R. Takeoka, R. Teranishi, P.J. Williams, A. Kobayashi (Eds.). ACS Symposium Series 637, American Chemical Society, 295-308
- Winterhalter P., Schreier P. (1994) C₁₃-norisoprenoid glycosides in plant tissues: an overview on their occurrence, composition and role as flavour precursors. *Flavour and Fragrance Journal*, 9, 281-287
- Winterhalter P., Skouroumounis G.K. (1997) Glycoconjugated aroma compounds: occurrence, role and biotechnological transformation. In: *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, vol. 55: Biotechnology of Aromas*. R.G. Berger (Ed.), Springer Verlag: Heidelberg, Germany, 73-105

- Winterhalter P., Sefton M.A., Williams P.J. (1990) Volatile C₁₃-norisoprenoid compounds in Riesling wine generated from multiple precursors. *Am. J. Enol. Vitic.*, 41 (4), 277-283
- Winterhalter P., Baderschneider B., Bonnländer B. (1997) Analysis, structure and reactivity of labile terpenoid aroma precursors in Riesling wine. In: *Chemistry of Wine Flavor*, Ebeler and Waterhouse (Eds.), Am. Chem. Soc., Washington, USA
- Yanai T., Sato M. (1999) Isolation and properties of β -glucosidase produced by *Debaromyces hansenii* and its application in winemaking. *Am. J. Enol. Vitic.*, 50 (3), 231-235

Apêndices

A. Características dos Solos

As características dos solos correspondentes aos escolhidos para o estudo da composição aromática das uvas e dos vinhos foram determinadas nos Laboratórios da Direcção Regional de Agricultura de Entre Douro e Minho (Departamento de Produção Agrícola). As características gerais encontram-se registadas na Tabela A.2 (*Alvarinho*) e Tabela A.3 (*Loureiro*). Na Tabela A.1, são referidos os métodos utilizados em cada uma das determinações.

Tabela A.1 Métodos utilizados na determinação dos parâmetros que caracterizam os solos

Parâmetro	Método
Textura	método manual
$pH_{(H_2O)}$	método potenciométrico no extracto aquoso 1:5
$pH_{(KCl)}$	método potenciométrico no extracto aquoso 1:5 em KCl 1 mol/L
Matéria orgânica	método de Walkley-Black modificado
Fósforo assimilável	colorimetria pelo ácido ascórbico no extracto Egner-Riehm
Potássio assimilável	fotometria de chama no extracto Egner-Riehm
Cálcio, magnésio e sódio assimiláveis	espectrofotometria de absorção atómica e de chama no extracto pelo acetato de amónio a pH 7,0
Boro extraível	colorimetria pela diantrímida no extracto pela água fervente
Granulometria	crivagem e pipetagem
Bases de troca	extracção pelo acetato de amónio a pH 7,0

Tabela A.2 Características dos solos correspondentes às amostras de *Abariúbo*

Profundidade/cm	A _{AV}				A _{SS}				A _{CR}			
	0-20	20-40	40-60	60-80	0-20	20-40	40-60	60-80	0-20	20-40	40-60	60-80
	média	média	média	média	média	média	média	média	fina	fina	fina	fina
Textura												
pH _(1:20)	6,00	6,15	6,10	5,80	6,02	5,70	5,50	5,40	5,60	5,50	5,70	5,65
pH _(KCl)	4,95	4,70	4,35	4,30	4,70	4,30	4,05	3,95	4,60	4,50	4,90	4,70
Matéria orgânica/(%)	1,6	1,2	1,3	1,8	0,7	0,5	0,4	0,2	3,4	3,2	3,5	3,6
Fósforo _(E.R. mod.) /(ppm P ₂ O ₅)	> 200	109	41	46	> 200	187	127	152	57	41	> 200	> 200
Potássio _(E.R. mod.) /(ppm K ₂ O)	> 200	> 200	114	82	> 200	> 200	166	180	130	86	56	68
Cálcio ext. _(acet. amônio) /(ppm Ca)	820	728	650	465	848	623	528	570	668	500	1060	973
Magnésio ext. _(acet. amônio) /(ppm Mg)	83	80	63	43	68	48	40	45	38	30	33	33
Textura*	Franco-arenosa											
Areia grossa*/(%)	Franco-arenosa											
Areia fina*/(%)	Franco-arenosa											
Limo*/(%)	Franco-arenosa											
Argila*/(%)	Franco-arenosa											
Boro ext. _(água ferv.) */(ppm B)	0,07				0,30				0,30			0,31
Cálcio de troca*/(meq Ca/100 g)	2,74				2,70				2,70			4,08
Magnésio de troca*/(meq Mg/100 g)	0,51				0,39				0,39			0,19
Potássio de troca*/(meq K/100 g)	0,41				0,51				0,51			0,20
Sódio de troca*/(meq Na/100 g)	0,04				0,03				0,03			0,03
Capacidade de troca*/(meq/100 g)	8,96				10,32				10,32			20,88
Saturação*/(%)	41,3				35,2				35,2			21,6

* profundidade 0-80 cm

Tabela A.3 Características dos solos correspondentes às amostras de *Loureiro*

Profundidade/cm	LCT				LAV			
	0-20	20-40	40-60	60-80	0-20	20-40	40-60	60-80
	média	média	média	média	média	fina	média	média
Textura								
$pH_{(H_2O)}$	5,70	5,60	5,65	5,60	6,00	6,05	6,15	6,00
$pH_{(KCl)}$	4,85	4,60	4,50	4,25	5,10	5,12	4,90	4,80
Matéria orgânica/(%)	1,9	1,4	1,3	1,2	0,9	1,0	0,5	0,5
Fósforo _(E.R. mod.) /(ppm P ₂ O ₅)	> 200	> 200	187	116	49	46	33	36
Potássio _(E.R. mod.) /(ppm K ₂ O)	> 200	198	142	138	> 200	156	88	860
Cálcio ext. _(acet. amónio) /(ppm Ca)	968	650	535	525	733	763	505	513
Magnésio ext. _(acet. amónio) /(ppm Mg)	60	43	30	28	60	53	35	40
Textura*	Areno-franca				Franco-arenosa			
Areia grossa*/(%)			40,19				41,77	
Areia fina*/(%)			45,80				31,75	
Limo*/(%)			7,00				13,83	
Argila*/(%)			7,02				12,65	
Boro ext. _(água ferv.) */(ppm B)			0,23				0,06	
Cálcio de troca*/(meq Ca/100 g)			2,90				2,41	
Magnésio de troca*/(meq Mg/100 g)			0,28				0,30	
Potássio de troca*/(meq K/100 g)			0,41				0,33	
Sódio de troca*/(meq Na/100 g)			0,02				0,03	
Capacidade de troca*/(meq/100 g)			14,88				14,24	
Saturação*/(%)			24,3				21,6	

* profundidade 0-80 cm

B. Estratégia Utilizada na Prova dos Vinhos

Conforme referido no ponto 9.2, os vinhos *Loureiro* e *Alvarinho* foram provados em duas sessões distintas, tendo os vinhos sido apresentados aos provadores em duplicado, numerados de acordo com a Tabela B.1.

Tabela B.1 Códigos de prova atribuídos aos vinhos

Casta	Código da Amostra	Códigos de Prova
<i>Alvarinho</i>	A _{SS}	1 e 8
	A _{SSE}	2 e 5
	A _{CR}	3 e 7
	A _{AV}	4 e 6
<i>Loureiro</i>	L _{CT}	1 e 5
	L _{AV}	3 e 6
	L _{AVE}	2 e 4

A apresentação dos vinhos aos provadores foi efectuada de forma aleatória, de acordo com uma tabela de números aleatórios. A Tabela B.2 indica a sequência de apresentação dos copos com vinhos *Loureiro* a cada um dos provadores.

Tabela B.2 Ordem de apresentação dos vinhos *Loureiro* a cada provador

Provador	Código de Prova dos Vinhos					
1	1	2	3	5	4	6
2	6	2	1	3	4	5
3	5	3	1	4	2	6
4	6	4	1	5	2	3
5	3	6	2	4	5	1
6	1	5	3	2	4	6
7	4	5	2	6	1	3
8	3	4	6	2	1	5

Do mesmo modo, indica-se na Tabela B.3 a ordem de apresentação dos vinhos *Alvarinho*.

Tabela B.3 Ordem de apresentação dos vinhos *Alvarinho* a cada provador

Provador	Código de Prova dos Vinhos							
1	1	2	3	5	4	7	6	8
2	8	7	1	3	6	4	2	5
3	5	3	1	4	2	8	7	6
4	6	7	4	1	5	2	8	3
5	3	6	2	4	5	7	1	8
6	8	5	3	2	6	4	7	1
7	1	3	8	7	4	6	2	5
8	5	8	4	7	6	2	3	1

As classificações dadas a cada atributo constante da ficha de prova descritiva apresentada aos provadores (figura 9.2, ponto 9.2) tiveram por base as correspondências indicadas na Tabela B.4.

Tabela B.4 Tabela de correspondências da classificação dos atributos

Escala de intensidade	Limpidez	Cor
0 – nula	0 – turvo	0 – citrino descorado
1 – muito fraca	1 – ligeiramente turvo	1 – citrino
2 – fraca	2 – opalino	2 – palha aberto
3 – média	3 – ligeiramente opalino	3 – palha
4 – forte	4 – límpido	4 – ligeiramente dourado
5 – muito forte	5 – cristalino	5 – dourado

C. Características Físico-Químicas dos Vinhos V₂

Como foi referido em 8.1, todos os vinhos *Loureiro* e *Alvarinho* com 8 meses de conservação (V₂) foram sujeitos a uma análise físico-química no Laboratório da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes. Os resultados das estão apresentados na Tabela C.1.

Tabela C.1 Características físico-químicas gerais dos vinhos V₂, *Loureiro* e *Alvarinho*

	LCT	LAV	LAVE	AAV	ASS	ASSE	ACR
título alcoométrico volúmico/(%)	11,3	10,2	10,2	12,6	13,5	13,5	13,9
massa volúmica/(g/cm ³)	0,9905	0,9921	0,9921	0,9905	0,9888	0,9888	0,9880
extracto seco/(g/dm ³)	18,8	19,5	19,6	22,7	21,0	21,0	20,0
açúcares redutores/(g/dm ³)	2,3	1,1	1,3	1,5	3,4	3,9	2,9
extracto não redutor/(g/dm ³)	16,5	18,4	18,3	21,2	17,7	17,1	17,1
acidez total(ácido tartárico)/(g/dm ³)	9,3	10,6	10,8	11,1	7,6	7,7	6,9
acidez volátil(ácido acético)/(g/dm ³)	0,39	0,33	0,33	0,37	0,40	0,40	0,40
acidez fixa(ácido tartárico)/(g/dm ³)	8,8	10,2	10,3	10,7	7,1	7,2	6,4
<i>pH</i>	2,87	2,81	2,83	3,02	3,03	3,05	3,06
SO ₂ livre/(mg/dm ³)	31	26	23	22	25	25	29
SO ₂ total/(mg/dm ³)	134	120	118	124	130	132	131
cloretoS(cloreto de sódio)/(g/dm ³)	<i>inf.</i> 0,16						
sulfatos(sulfato de potássio)/(g/dm ³)	<i>inf.</i> 0,54						
ácido cítrico/(g/dm ³)	0,33	0,30	0,31	0,42	0,27	0,28	0,19
ácido L-málico/(g/dm ³)	3,08	3,36	3,51	5,02	2,37	2,39	1,84
ácido tartárico/(g/dm ³)	3,55	4,72	4,77	2,69	3,00	3,09	3,10
ácido L-láctico/(g/dm ³)	0,01	0,03	0,05	0,02	0,09	0,09	0,05

D. Dados Meteorológicos para os Anos de 1996, 1997 e 1998

Na Tabela D.1, na Tabela D.2 e na Tabela D.3 são apresentadas as condições climáticas dos anos de 1996, 1997 e 1998, respectivamente. A informação foi compilada a partir dos Boletins Meteorológicos para a Agricultura, publicação do Instituto de Meteorologia e de dados fornecidos pela Estação Vitivinícola Amândio Galhano (EVAG).

As tabelas incluem a temperatura mensal máxima, mínima e média para quatro locais, Monção, Viana do Castelo, EVAG e Braga. Apesar das amostras de uvas provirem apenas dos concelhos de Amares, Monção e Arcos de Valdevez (onde se localiza a EVAG), incluiu-se também o de Viana do Castelo por apresentar o maior número de dados disponíveis.

Também é apresentada a precipitação total em cada local bem como o número de dias de precipitação, a evaporação total e a sua caracterização quanto à chuva. Sempre que possível, é apresentado entre parênteses o desvio em relação aos valores normais.

Como se constata na Tabela D.1, na Tabela D.2 e na Tabela D.3, a maioria dos dados disponíveis dizem respeito a Viana do Castelo, onde não foram efectuadas amostragens, e à EVAG. Assim, e porque as condições climáticas evoluíram de forma semelhante para os diferentes locais de amostragem, apresenta-se sob a forma de histograma a evolução da temperatura média mensal e da precipitação total mensal apenas para a Estação Vitivinícola Amândio Galhano (Figura D.1 e Figura D.2, respectivamente). Além disso, esta Estação situa-se mais ou menos a meia distância entre os concelhos de Monção e de Amares.

Tabela D.1 Dados meteorológicos para Monção, Viana do Castelo, Arcos de Valdevez (EVAG) e Braga para o ano de 1996

	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	
<i>Temperatura máxima, média e mínima do ar/°C</i>	Monção			19,8 (+1,6) 14,2 (+1,4) 8,5 (+1,0)							15,6 (-0,5) 11,4 (-0,4) 7,2 (-0,3)	13,5 (+0,4) 10,0 (+0,8) 6,4 (+1,1)	
	V. Castelo	14,6 (+0,5) 11,1 (+1,7) 7,6 (+2,8)	13,8 (-1,0) 9,4 (-1,0) 5,1 (-1,0)	17,0 (+0,7) 12,2 (+0,8) 7,4 (+0,9)	19,3 (+1,4) 14,0 (+0,7) 8,8 (+0,4)	19,8 (0,0) 15 (-0,1) 10,3 (-0,1)	26,2 (+2,7) 20,5 (+2,2) 14,9 (+1,8)	26,6 (+0,9) 21,4 (+1,3) 16,3 (+1,4)	24,5 (-1,2) 19,5 (-0,4) 14,6 (+0,5)	23,3 (-1,6) 18,0 (-1,1) 12,8 (-0,5)	20,7 (-0,2) 15,9 (+0,2) 11,1 (+0,7)	16,6 (-0,8) 12,2 (-0,2) 7,8 (+0,4)	14,8 (-0,1) 11,0 (+0,7) 7,1 (+1,5)
	EVAG	16,5 11,6 6,7	12,4 8,4 4,3	18,6 11,1 3,5	21,5 14,1 6,8	21,9 15,3 8,7	28,8 20,8 12,8	28,7 21,9 15,0	26,6 19,6 12,7	24,9 17,7 10,5	25,1 17,8 10,6	17,4 12,4 7,3	15,5 11,5 7,4
	Braga	10,0	8,0	11,8	19,4 (+1,8) 14,0 (+1,7) 8,6 (+1,7)	14,7	23,2	22,4	20,0	18,3	15,6	15,8 (-0,5) 11,6 (+0,2) 7,4 (+0,9)	13,5 (-0,3) 10,0 (+0,7) 6,5 (+1,7)
<i>Precipitação total/mm</i>	Monção			88 (-5)							217 (+83)	197 (+25)	
	V. Castelo	349 (+135)	263 (+70)	140 (+23)	72 (-33)	106 (+8)	12 (-50)	41 (+13)	48 (+24)	94 (+17)	174 (+19)	275 (+59)	
	EVAG	228	168,5	119,5	99	129	6	15	20,5	83,5	215	286,5	
	Braga	425	189	108	106 (-18)	158	4	25	19	63	127	205 (+38)	
<i>Número de dias de precipitação</i>	Monção			12 (-2)							15 (+2)	19 (+4)	
	V. Castelo	25 (+8)	20 (+4)	18 (+3)	9 (-6)	12 (-2)	3 (-7)	5 (-19)	11 (+5)	13 (+5)	16 (+2)	19 (+3)	
	Braga				10 (-3)						12 (-1)	18 (+4)	
	Monção				80 (-20)						34 (-27)	45 (-15)	
<i>Evaporação total/mm</i>	V. Castelo	46 (+3)	45 (-3)	58 (+11)	74 (-7)	75 (-12)	--	120,4 (+18,4)	88 (+10)	74 (-7)	61 (+1)	39 (-7)	
	Braga				64 (-14)						26 (-20)	34 (-13)	
	Monção	m. chuvoso	m. chuvoso	normal	normal	normal	m. seco	chuvoso		normal	normal	m. chuvoso	
	A. Valdevez	m. chuvoso	m. chuvoso	normal	normal	normal	m. seco	chuvoso		normal	normal	m. chuvoso	
<i>Quanto à precipitação</i>	Braga	m. chuvoso	chuvoso	normal	normal	normal	ext. seco	chuvoso		normal	normal	chuvoso	

Legenda: m. chuvoso – muito chuvoso; m. seco – muito seco; ext. seco – extremamente seco

Entre parênteses é apresentado o desvio em relação aos valores normais

Tabela D.2 Dados meteorológicos para Monção, Viana do Castelo, Arcos de Valdevez (EVAG) e Braga para o ano de 1997

	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
<i>Temperatura máxima, média e mínima do ar/°C</i>	Monção	16,2 (+8,8)	25,1 (+8,8)				29,4 (+1,0)	29,8 (+1,5)	28,0 (+1,8)	23,7 (+2,7)		13,8 (+0,7)
	V. Castelo	11,5 (+1,8)	16,8 (+5,7)				22,6 (+0,8)	22,8 (+1,4)	21,1 (+0,3)	19,0 (+3,2)		10,2 (+1,0)
	EVAG	6,9 (+1,6)	8,4 (+2,4)				15,7 (+0,5)	15,7 (+1,2)	14,2 (+0,6)	14,2 (+3,5)		6,7 (+1,4)
<i>Precipitação total/mm</i>	Monção	14,6 (+0,5)	23,8 (+7,5)	22,8 (+4,9)	22,8 (+4,9)	21,2 (+2,3)	27,5 (+1,8)	26,3 (+0,6)	26,2 (+1,3)	23,3 (+2,4)	17,2 (+0,2)	15,2 (+0,3)
	V. Castelo	9,9 (+0,5)	15,4 (+4,0)	16,9 (+3,8)	16,9 (+3,8)	16,2 (+1,1)	21,8 (+1,5)	21,0 (+1,1)	20,2 (+1,1)	18,8 (+3,1)	14,1 (+1,7)	11,8 (+1,5)
	EVAG	5,2 (+0,4)	7,5 (+1,4)	6,9 (+0,4)	11,0 (+2,6)	11,8 (+1,4)	12,6 (+0,5)	16,1 (+1,2)	15,6 (+1,5)	14,2 (+0,9)	14,4 (+4,0)	11,0 (+3,6)
<i>Quantidade de precipitação</i>	Monção	15,8	17,0	25,2	25,2	23,0	29,8	29,0	29,9	25,6	18,7	
	V. Castelo	8,4	11,2	15,9	16,5	15,3	21,4	21,7	21,0	18,0	12,0	
	EVAG	1,3	5,5	6,5	7,8	8,9	9,7	14,3	12,0	10,4	5,3	
<i>Evaporação total/mm</i>	Monção	8,6	15,6 (+1,7)	24,1 (+8,1)	23,2 (+5,6)		27,7 (+0,6)	27,2 (+0,2)	27,2 (+1,6)	18,2	12,9	13,9 (+0,1)
	V. Castelo	194,5	11,4 (+1,9)	16,4 (+5,5)	17,5 (+5,2)	16,1	21,5 (+1,1)	21,2 (+1,1)	20,5 (+1,6)			10,7 (+1,4)
	EVAG	160	7,3 (+2,2)	8,8 (+3,0)	11,8 (+4,9)		15,3 (+1,6)	15,1 (+2,3)	13,8 (+1,6)			7,5 (+2,7)
<i>Numero de dias de precipitação</i>	Monção	37 (-116)	0,0 (-101)	0,0 (-101)	66 (-39)	181 (+83)	74 (+12)	53 (+29)	1 (-76)	231 (+76)	493 (+339)	316 (+100)
	V. Castelo	88,5	0	0	56	232	10	59,5	0	118	409	
	EVAG	160	71 (-138)	0,0 (-101)	67 (-57)	246	59,6 (+39,2)	47 (+21)	4 (-77)	256	524	283 (+70)
<i>Quantidade de precipitação</i>	Monção	17 (0)	16 (+1)	0 (-14)	10 (-5)	20 (+6)	3 (-2,7)	6 (+1)	3 (-4)	13 (0)		22 (+7)
	V. Castelo	12 (-3)	14 (-2)	0 (-15)	10 (-5)	20 (+6)	4 (+2,9)	6 (0)	4 (-4)	18 (+4)	27 (+13)	24 (+8)
	EVAG	32 (-28)	34 (-18)	120 (+43)	101 (+23)	101 (+23)	4 (-1,0)	6 (+2)	4 (-4)			24 (+10)
<i>Quantidade de precipitação</i>	Monção	36 (-7)	28 (-20)	104 (+35)	93 (+22)	71 (-16)	121,9 (+38,9)	92 (+64)	92 (+82)	67 (-15)		31 (-29)
	V. Castelo	34 (-18)	34 (-18)	120 (+43)	101 (+23)	101 (+23)	120,3 (+18,3)	77 (-21)	81 (0)	69 (+9)	46 (+1)	34 (-12)
	EVAG	normal	normal-seco	ext. seco	normal	m. chuvoso	normal	66 (-23)	63 (-14)			25 (-22)
<i>Quantidade de precipitação</i>	Monção	normal	normal-seco	ext. seco	normal	m. chuvoso	normal	normal	m/e chuvoso	chuvoso	ext. chuvoso	
	V. Castelo	normal	normal-seco	ext. seco	normal	m. chuvoso	chuvoso	normal	m/e chuvoso	chuvoso	ext. chuvoso	
	EVAG	normal	normal-seco	ext. seco	normal	m. chuvoso	normal	normal	m/e chuvoso	chuvoso	ext. chuvoso	

Legenda: m. chuvoso – muito chuvoso; m. seco – muito seco; ext. seco – extremamente seco; ext. chuvoso – extremamente chuvoso; m/e – muito a extremamente chuvoso. Entre parênteses é apresentado o desvio em relação aos valores normais

Tabela D.3 Dados meteorológicos para Monção, Viana do Castelo, Arcos de Valdevez (EVAG) e Braga para o ano de 1998

	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
<i>Temperatura máxima, média e mínima do ar/°C</i>	Monção	18,3 (+4,1) 12,5 (+2,8) 6,7 (+1,4)	19,8 (+3,6) 13,8 (+2,4) 7,9 (+1,4)	15,5 (-2,4) 12,4 (-0,7) 9,3 (+1,4)	20,9 (+1,1) 16,1 (+1,0) 11,3 (+0,9)	24,2 (+0,7) 18,4 (+0,1) 12,5 (-0,6)	27,9 (+2,2) 21,6 (+1,3) 15,2 (+0,3)	28,1 (+2,4) 22,2 (+2,3) 16,4 (+2,3)	22,7 (+2,2) 18,8 (+0,3) 14,8 (+1,5)	19,9 (-1,0) 15,2 (-0,5) 10,6 (+0,2)	17,4 (0,0) 12,6 (+0,2) 7,8 (+0,4)	15,0 (+0,1) 9,3 (-1,0) 3,6 (-2,0)
	V. Castelo	14,9 (+0,8) 11,2 (+1,8) 7,5 (+2,7)	18,1 (+3,3) 12,6 (+2,2) 7,1 (+1,0)	15,5 (-2,4) 12,4 (-0,7) 9,3 (+1,4)	20,9 (+1,1) 16,1 (+1,0) 11,3 (+0,9)	24,2 (+0,7) 18,4 (+0,1) 12,5 (-0,6)	27,9 (+2,2) 21,6 (+1,3) 15,2 (+0,3)	28,1 (+2,4) 22,2 (+2,3) 16,4 (+2,3)	22,7 (+2,2) 18,8 (+0,3) 14,8 (+1,5)	19,9 (-1,0) 15,2 (-0,5) 10,6 (+0,2)	17,4 (0,0) 12,6 (+0,2) 7,8 (+0,4)	15,0 (+0,1) 9,3 (-1,0) 3,6 (-2,0)
	EVAG	15,9 11,1 6,3	20,7 12,6 4,4	17,0 11,7 6,4	24,0 16,6 9,1	27,9 19,4 11,0	30,2 21,3 12,4	31,8 23,7 15,5	24,6 18,6 12,6	22,3 15,5 8,6	19,5 12,0 4,5	15,3 8,5 1,7
	Braga	18,2 (+4,3) 12,8 (+3,3) 7,4 (+2,3)	18,2 (+4,3) 12,8 (+3,3) 7,4 (+2,3)	11,7 11,7 6,4	16,3 16,6 9,1	18,5 18,5 11,0	29,1 (+2,0) 21,5 (+1,1) 13,9 (+0,2)	30,8 (+3,4) 23,2 (+3,1) 15,6 (+2,8)	24,2 (-1,4) 19,0 (+0,1) 13,7 (+1,5)	20,8 (-0,3) 14,5 (-1,0) 8,2 (-1,7)	106 (-49) 46,5 193	86 (-68) 64,5 193
<i>Precipitação total/mm</i>	Monção	38 (-115)	38 (-115)	38 (-115)	38 (-115)	38 (-115)	38 (-115)	38 (-115)	38 (-115)	38 (-115)	38 (-115)	38 (-115)
	V. Castelo	186 (-28) 119	40 (-153) 41	299 (+194) 336	69 (-29) 71	38 (-24) 3	30,5 (+2,5) 21	0 (-24) 0	216 (+139) 234,5	106 (-49) 46,5	86 (-68) 64,5	163 (+53)
<i>Número de dias de precipitação</i>	Monção	40 (-169)	40 (-169)	40 (-169)	40 (-169)	40 (-169)	40 (-169)	40 (-169)	40 (-169)	40 (-169)	40 (-169)	40 (-169)
	V. Castelo	22 (+5) 6 (-9)	6 (-10) 6 (-9)	28 (+13) 28 (+13)	13 (-1) 13 (-1)	6 (-4) 6 (-4)	5 (-1,9) 5 (-1,9)	0 (-6) 0 (-6)	19 (+11) 19 (+11)	13 (-1) 13 (-1)	17 (+3) 17 (+3)	10 (-6) 10 (-6)
<i>Evaporação total/mm</i>	Monção	23 (-7)	23 (-7)	23 (-7)	23 (-7)	23 (-7)	23 (-7)	23 (-7)	23 (-7)	23 (-7)	23 (-7)	23 (-7)
	V. Castelo	48 (+5) 55 (+3)	84 (+15) 55 (+3)	60 (-21) 60 (-21)	85 (-2) 85 (-2)	-- --	133,3 (+31,3) 133,3 (+31,3)	110 (+11) 110 (+11)	47 (-34) 47 (-34)	51 (-9) 51 (-9)	38 (-7) 38 (-7)	35 (-11) 35 (-11)
<i>Quanto à precipitação</i>	Monção	normal	seco	m. seco	normal	normal	chuvoso	ext. chuvoso	normal	normal	seco	normal
	A. Valdevez	normal	seco	m. seco	normal	normal	chuvoso	ext. chuvoso	normal	normal	seco	normal
Braga	normal	seco	m. seco	normal	normal	normal	normal-chuvoso	m/e chuvoso	normal	normal	seco	normal

Legenda: m. chuvoso – muito chuvoso; m. seco – muito seco; ext. seco – extremamente seco; m/e – muito a extremamente chuvoso
Entre parênteses é apresentado o desvio em relação aos valores normais

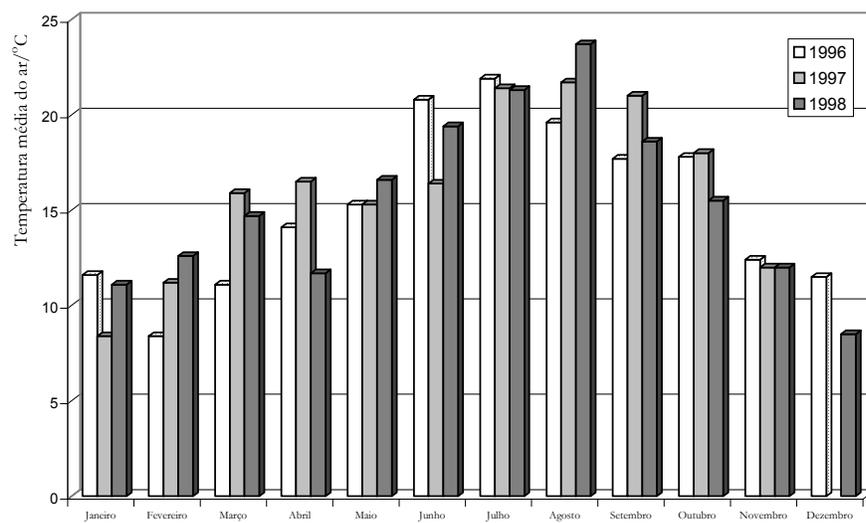


Figura D.1 Temperatura média mensal do ar para os anos de 1996, 1997 e 1998 na Estação Vitivinícola Amândio Galhano (EVAG), nos Arcos de Valdevez.

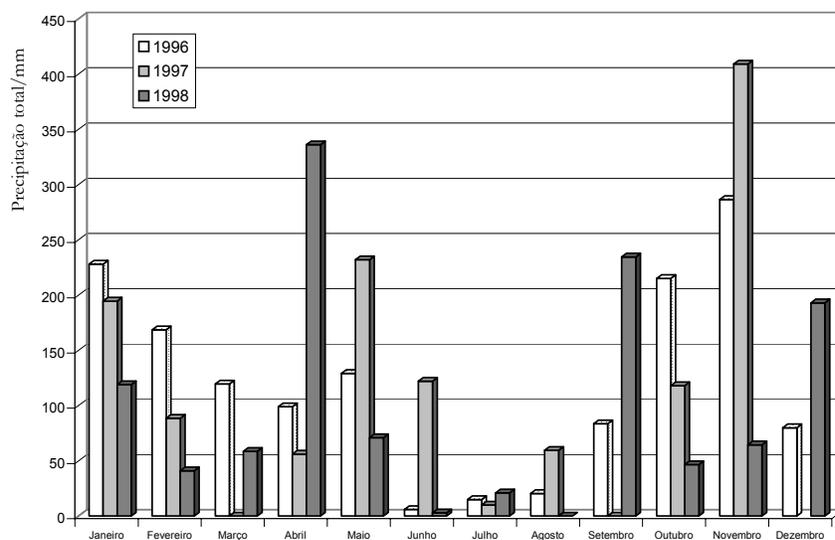


Figura D.2 Precipitação total mensal para os anos de 1996, 1997 e 1998 na Estação Vitivinícola Amândio Galhano (EVAG), nos Arcos de Valdevez.

E. Relatórios Agronômicos dos Anos de 1996, 1997 e 1998

Os dados aqui apresentados dizem respeito a observações feitas na Estação Vitivinícola Amândio Galhano nos Arcos de Valdevez, sendo objecto de publicação interna intitulada Relatório Agronómico. Assim a Tabela E.1 foi elaborada com base nos Relatórios Agronômicos dos anos de 1996, 1997 e 1998, gentilmente cedidos pela EVAG. Tendo a consciência de estar a cometer erros, pode-se considerar que nos outros locais de amostragem (Monção e Amares) a tendência foi semelhante.

Tabela E.1 Quadro-resumo das características das colheitas para os anos de 1996, 1997 e 1998

	1996	1997	1998
Estado da vinha à saída do Inverno	<ul style="list-style-type: none"> . Inverno caracterizado por excesso de água e pouco frio . na primeira quinzena de Março houve vários dias de geada . na segunda quinzena de Março choveu todos os dias 	<ul style="list-style-type: none"> . Inverno caracterizado por pouco frio e pouca precipitação . saída do Inverno excepcionalmente rápida com o mês de Março muito seco e quente . em Abril as temperaturas foram muito elevadas 	<ul style="list-style-type: none"> . Inverno seco e pouco frio . em Janeiro e Fevereiro, a precipitação foi muito inferior ao normal (30 % a 50 % menos) e as temperaturas foram mais amenas que o normal (2 °C a 3 °C acima)
Abrolhamento	<ul style="list-style-type: none"> . tardio, mas regular e rápido . para as variedades mais precoces, aconteceu no final de Março e início de Abril (cerca de 1 a 2 semanas mais tarde do que em 1995) 	<ul style="list-style-type: none"> . rápido e precoce em relação ao ano de 1996, mas semelhante ao de 1995 . boas temperaturas (média de 16 °C) e ausência de precipitação até à primeira semana de Abril . irregular para a casta <i>Loureiro</i> 	<ul style="list-style-type: none"> . regular e rápido, genericamente precoce . castas precoces abrolharam mais tarde do que em 1997 (até 1 semana) e castas tardias abrolharam mais cedo (até 2 semanas)
Fertilidade, saída dos cachos	<ul style="list-style-type: none"> . boa nascença das variedades . superior à do ano de 1995 	<ul style="list-style-type: none"> . fertilidade revelou-se fraca e variável entre as castas . mais fraco do que o ano de 1996 . <i>Loureiro</i> revelou fraca nascença 	<ul style="list-style-type: none"> . fertilidade fraca . o <i>Alvarinho</i> e particularmente o <i>Loureiro</i> apresentaram fraca nascença
Crescimento da vinha do abrolhamento à floração	<ul style="list-style-type: none"> . crescimento relativamente lento apesar das temperaturas médias diárias normais ocorridas entre Abril e Maio (14 °C) . na primeira vintena de dias do mês de Maio choveu regularmente, o que provocou, juntamente com temperaturas superiores a 10 °C, ataques de míldio e de <i>Botrytis</i> (menos importantes) 	<ul style="list-style-type: none"> . crescimento bastante rápido do abrolhamento à floração . temperaturas boas e fraca precipitação a partir da segunda quinzena de Abril . granizo localizado . registaram-se sintomas de <i>Botrytis</i> nas folhas das variedades mais sensíveis 	<ul style="list-style-type: none"> . rápido desenvolvimento vegetativo; no início de Abril, a vinha apresentava-se excessivamente desenvolvida em relação a um ano normal . mês de Abril excessivamente chuvoso (263 mm) e frio (T=12 °C) ⇒ paralisou o crescimento . queda de granizo (localizado) e ventos fortes provocaram quebra significativa de pampas . o mês de Maio decorreu com menos precipitação do que o de Abril mas ainda assim significativa (71 mm) e com temperaturas máximas boas (24 °C)
Floração	<ul style="list-style-type: none"> . início da floração começou no fim do mês de Maio . atraso de 3 semanas em relação a 1995 	<ul style="list-style-type: none"> . entrada em floração mais cedo do que em 1996, cerca de 1 mês . as castas mais precoces floriram rápida e regularmente 	<ul style="list-style-type: none"> . mais tardia do que em 1997 (cerca de 30 dias) mas semelhante a 1996 . duração média superior em 10 dias em relação a 1997

Tabela E.1 (continuação) Quadro-resumo das características das colheitas para os anos de 1996, 1997 e 1998

Floração (cont.)	<ul style="list-style-type: none"> . desenrolou-se predominantemente durante o mês de Junho, com bom tempo, seco e praticamente sem precipitação . ocorreu de forma regular e mais rápida do que em 1995 	<ul style="list-style-type: none"> . para as outras castas, desenrolou-se de forma irregular e mais tardiamente (até 7 dias depois) comparando com o ano de 1996 . em Maio, as temperaturas máximas e médias baixaram (25 °C e 15 °C) e a temperatura mínima subiu (9 °C); registaram-se 232 mm de precipitação 	<ul style="list-style-type: none"> . houve degeneração das inflorescências em gavinhas . chuvas frequentes durante a floração provocaram desavinho e ataques de míldio
Perspectivas de colheita à floração	<ul style="list-style-type: none"> . boas . os ataques de míldio e de <i>Botrytis</i> não foram graves 	<ul style="list-style-type: none"> . más; talvez 40 % a 50 % menos do que no ano anterior 	<ul style="list-style-type: none"> . no fim da floração eram francamente más
Crescimento da vinha da floração ao pintor	<ul style="list-style-type: none"> . tempo muito bom, com mês de Julho praticamente sem precipitação e temperaturas médias diárias superiores a 20 °C . crescimento normal dos bagos . no pintor (mês de Agosto) a produção indicava ser muito elevada 	<ul style="list-style-type: none"> . Em Junho registaram-se 122 mm de precipitação em 15 dias; juntamente com as temperaturas favoráveis, desencadearam ataques de míldio . para as castas mais temporãs, registou-se uma precocidade de cerca de 15 dias para o pintor . as outras castas, não registaram uma precocidade tão grande como para a floração 	<ul style="list-style-type: none"> . condições climáticas favoráveis ao desenvolvimento vegetativo . a vinha recuperou imenso em termos vegetativos, tendo obrigado as despontas frequentes . no pintor registou-se enorme presença de cachos com netas e ramos ladrões, particularmente no <i>Loureiro</i>, <i>Alvarinho</i> e <i>Fernão Pires</i>
Crescimento da vinha do pintor à colheita	<ul style="list-style-type: none"> . mês de Agosto pouco quente e com céu normalmente nublado (19 °C de temperatura média e 20,5 mm de precipitação) . condições pouco favoráveis à maturação da grande produção conseguida, principalmente após o pintor . o pintor demorou a ser atingido (cerca de semana e meia mais tarde do que no ano de 1995) . nalguns casos, houve queda precoce das folhas devido a carências hídricas e excesso de produção, com reflexos negativos na maturação dos bagos . ataques de <i>Botrytis</i> nas uvas mais maduras 	<ul style="list-style-type: none"> . os ataques de míldio pararam . registaram-se boas temperaturas, mas mais baixas do que nos anos anteriores (temperatura média de Agosto de 21,7 °C) . não houve precipitação, nem mesmo durante a vindima (caso raro na Região) . constatou-se secura generalizada, que dia após dia se revelou no ráquis e nos bagos com míldio 	<ul style="list-style-type: none"> . condições climáticas favoráveis à maturação da pouca produção existente . as temperaturas médias mensais de Agosto e Setembro foram de 23,7 °C e 18,7 °C, respectivamente . em Agosto não se registou precipitação enquanto em Setembro se registaram 224,5 mm, mais concentrada e violenta na última semana ⇒ criou condições ao desenvolvimento da podridão dos cachos
Colheita	<ul style="list-style-type: none"> . a tendência da qualidade foi má, uma vez que na maioria dos casos a relação folha/fruto foi fraca . a ausência de acidentes durante o período vegetativo originou uma produção exagerada, que penalizou as variedades mais produtivas como o <i>Loureiro</i> . teores em açúcares muito baixos . as vinhas jovens e as vinhas localizadas em encostas adquiriram qualidade suficiente 	<ul style="list-style-type: none"> . vindima muito má, com pouca produção ou mesmo nenhuma nalgumas vinhas . a vindima apresentou boas graduações, superiores à média de outros anos . vindima com <i>pH</i> e acidez total muito baixos . fraca intensidade aromática 	<ul style="list-style-type: none"> . de um modo geral, as chuvas prejudicaram a qualidade da vindima da Região, baixando o grau e também o volume da colheita . a evolução da podridão foi fulminante na fase final da maturação . a tendência da qualidade dos vinhos desta colheita foi inferior à de 1997, com menor grau alcoólico potencial, maior acidez, menos aromas, maior desequilíbrio e até algum cheiro a bolor . em termos quantitativos, a colheita foi mais variável na Região do que a de 1997, mas foi de um modo geral, da mesma ordem de grandeza
Informações complementares	<ul style="list-style-type: none"> . somente as vinhas com bom potencial de folhas originaram uvas de qualidade . as chuvas a partir da segunda quinzena de Setembro penalizaram as vindimas mais tardias 	<ul style="list-style-type: none"> . as vinhas que escaparam ao desavinho e ao míldio, produziram menos do que as perspectivas; apresentaram ainda rendimentos em mosto muito baixos . a desidratação provocada pela secura durante a maturação e os ataques de míldio reduziram a colheita potencial adquirida no final da floração 	<ul style="list-style-type: none"> . a precipitação teve influência no abaixamento do grau alcoólico potencial e nos ataques de podridão

F. Produções nas Vindimas de 1996, 1997 e 1998

Neste anexo procurou-se compilar dados que nos permitam aferir da qualidade das vindimas de 1996, 1997 e 1998 em termos quantitativos. São apresentados os resultados obtidos por inquérito aos produtores nos locais de amostragem e ainda valores relativos à quantidade de Vinho Verde branco produzido em cada uma das vindimas nos concelhos onde se situam essas propriedades. Recorde-se que L_{CT} se situa em Amares, A_{SS} e A_{CR} em Monção e, L_{AV} e A_{AV} nos Arcos de Valdevez, mas na fronteira com Ponte da Barca. É por isso que se apresentam os dados para estes dois concelhos. Para ter uma ideia global das produções, referem-se ainda os valores totais obtidos na Região.

Na Tabela F.1 são apresentadas as produções, em quilogramas, para as três vindimas estudadas. Procurou-se tanto quanto possível mostrar os resultados correspondentes à parcela de vinha onde foi efectuada a amostragem, o que foi possível para L_{CT} e L_{AV} . Para A_{CR} os resultados dizem respeito a toda a quinta e para A_{SS} referem-se a parte da propriedade. No que respeita a A_{AV} , não foi possível obter a informação pretendida.

Tabela F.1 Produção de uvas (em quilogramas) nos locais de amostragem das variedades *Loureiro* e *Alvarinho*, para as vindimas de 1996, 1997 e 1998

Local de amostragem	Vindima		
	1996	1997	1998
Casa da Tapada – <i>Campo da Horta</i> (L_{CT})	4901	873	521
EVAG – <i>Sistemas de Condução</i> (L_{AV})*	27000	2300	5100
EVAG – <i>Campo Ampelográfico</i> (A_{AV})	--	--	--
Solar de Serrade (A_{SS})	44000	37000	17000
Quinta da Lagoa Verde (A_{CR})	6630	1539	3250

* quilograma por hectare

A informação apresentada na Tabela F.2 foi retirada da página da Web da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes em <http://www.crrvv.pt>, apresentada como estatísticas de produção.

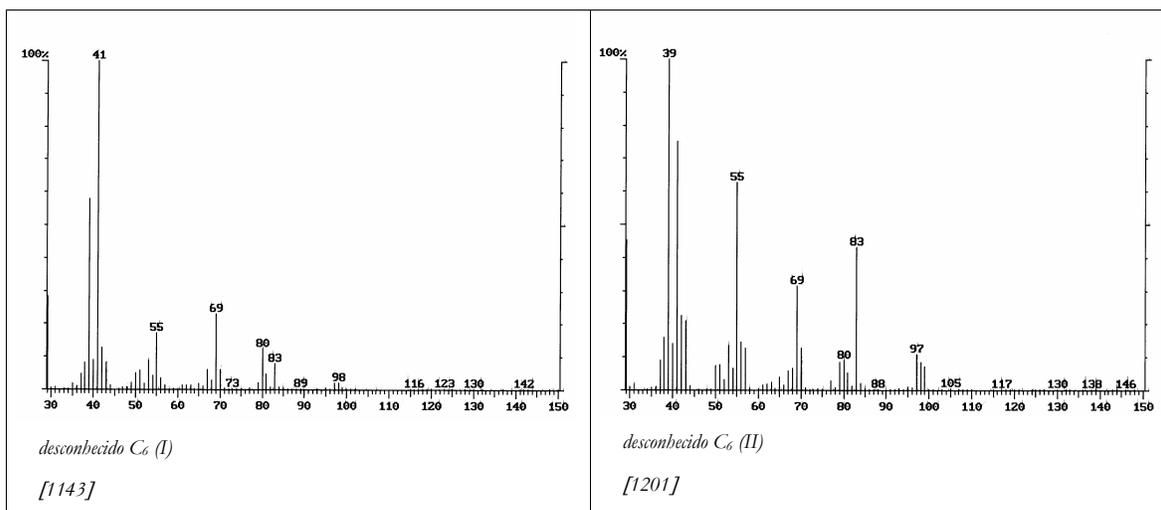
Tabela F.2 Produção de vinho (em litros) nalguns concelhos da Região dos Vinhos Verdes nas vindimas de 1996, 1997 e 1998

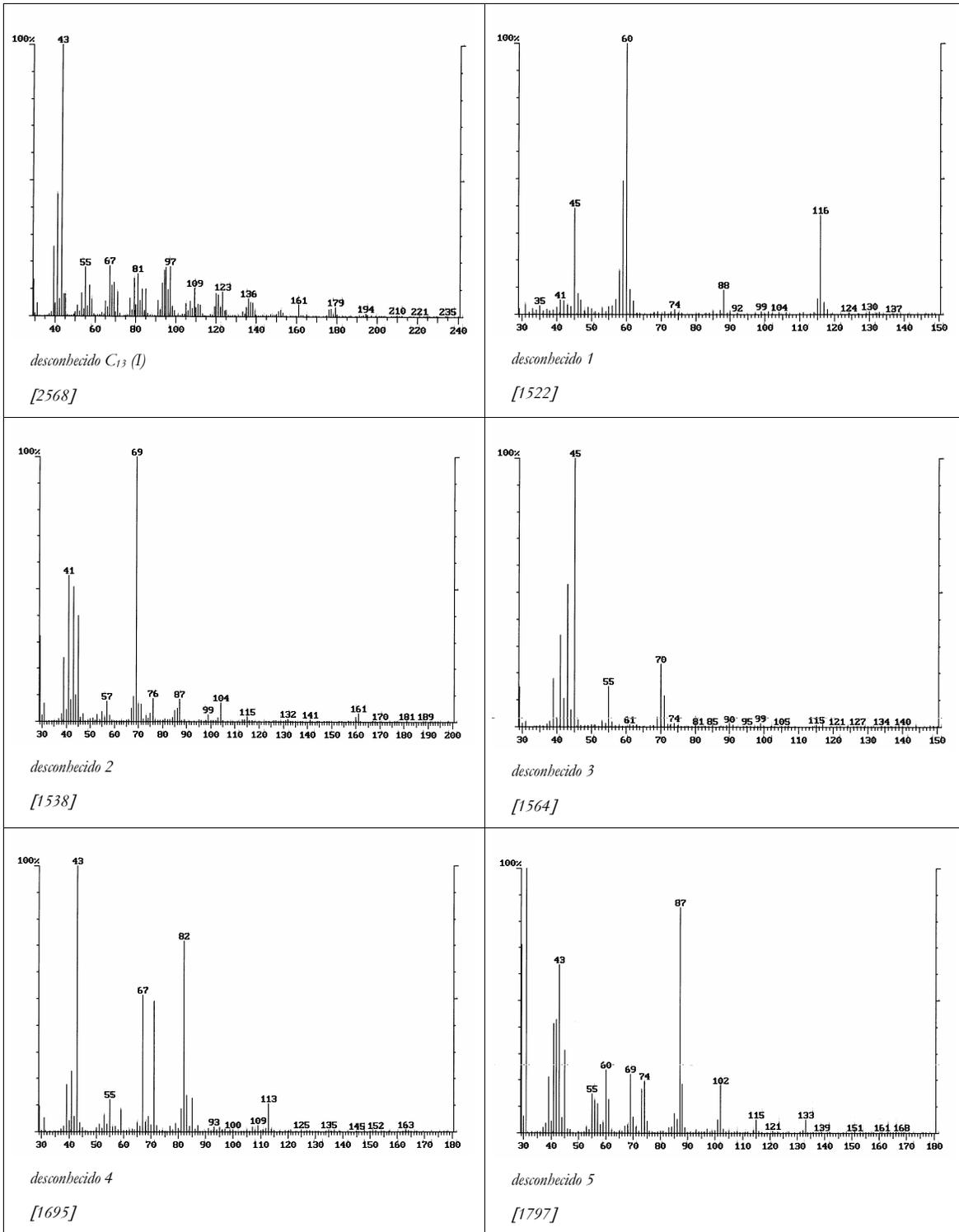
Concelho	Vindima		
	1996	1997	1998
Amares	14446000	631020	1556420
Ponte da Barca	1882486	265390	489934
Arcos de Valdevez	146925	24141	28505
Monção	2926715	1303260	1249712
<i>Total da Região</i>	<i>100781047</i>	<i>29542671</i>	<i>38649241</i>

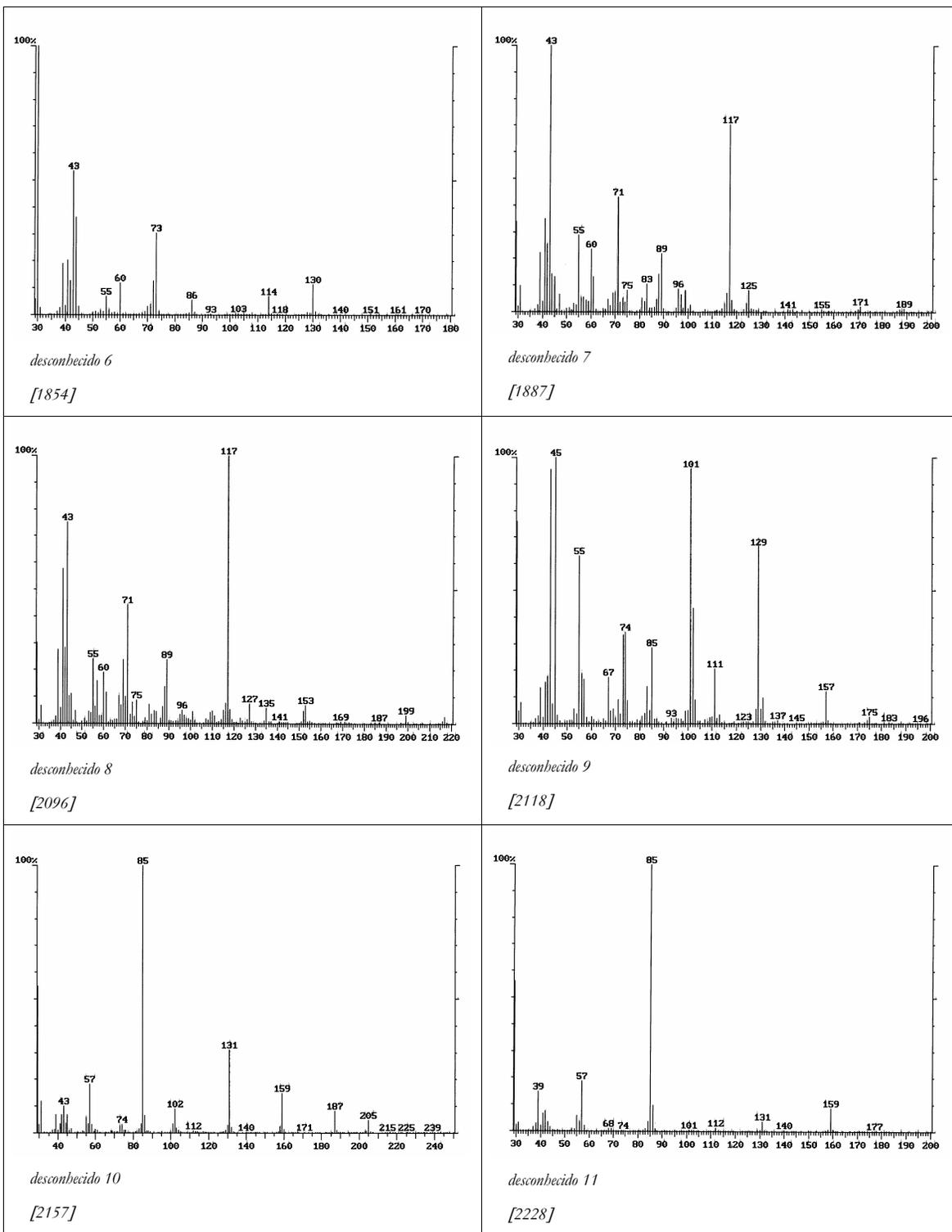
G. Espectros de Massas

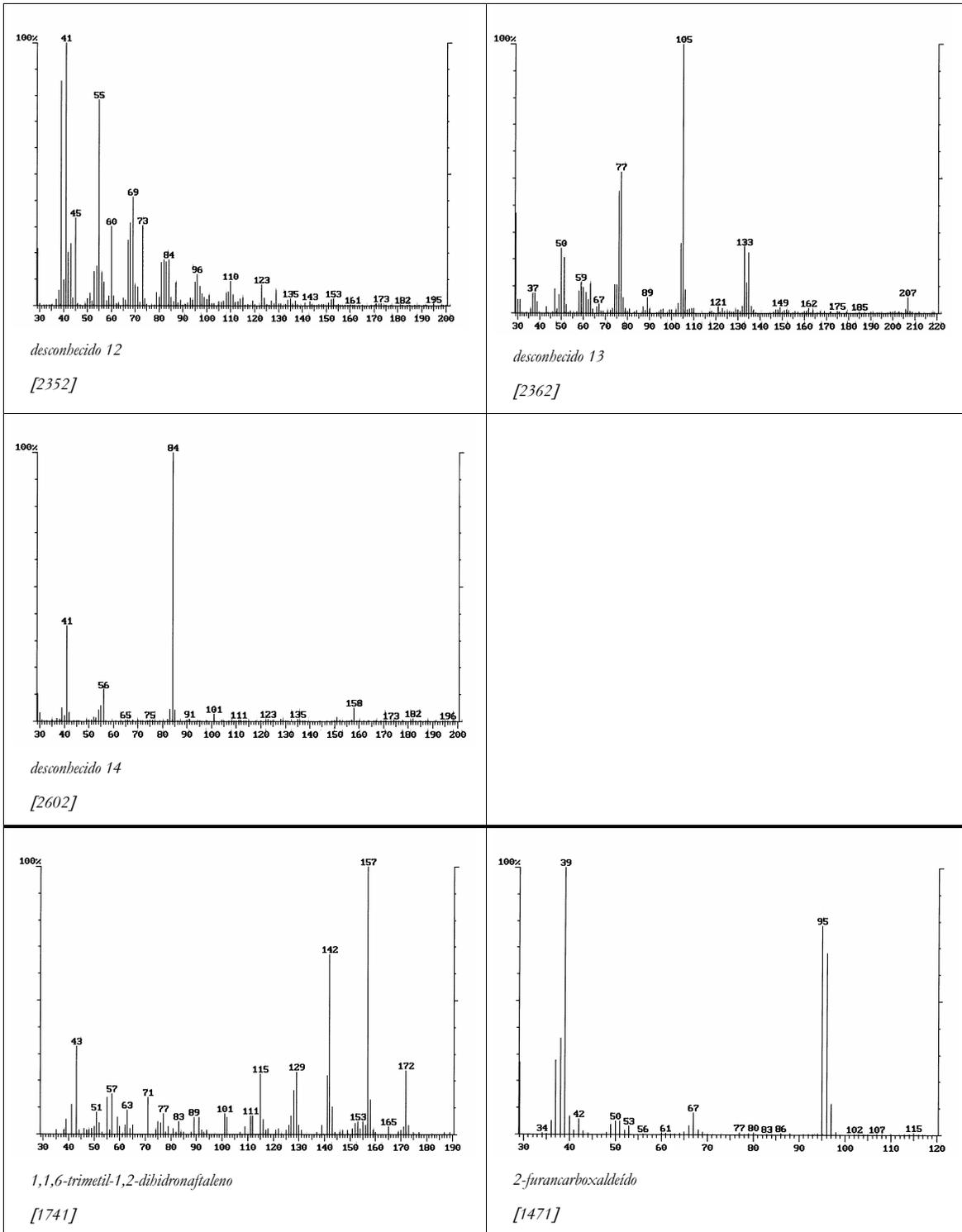
Neste apêndice são apresentados os espectros de massas dos compostos quantificados mas não identificados, referidos no corpo da tese como compostos desconhecidos. São eles os desconhecidos em C_6 (Tabelas 10.2, 10.8, 11.2 e 11.8), o desconhecido em C_{13} (Tabelas 10.4, 10.8, 10.9, 11.4, 11.8 e 11.9) e os desconhecidos 1 a 14 (Tabelas 10.8 e 11.8). Estão ainda expostos os espectros de massas dos compostos identificados apenas tentativamente a partir de espectros publicados (letra *c* nas Tabelas 10.8 e 11.8). Os compostos identificados tentativamente mas que apresentam índice de retenção linear e espectro de massas concordantes com os dados publicados (letra *b* nas Tabelas 10.8 e 11.8), não são aqui mostrados, por se julgar desnecessário.

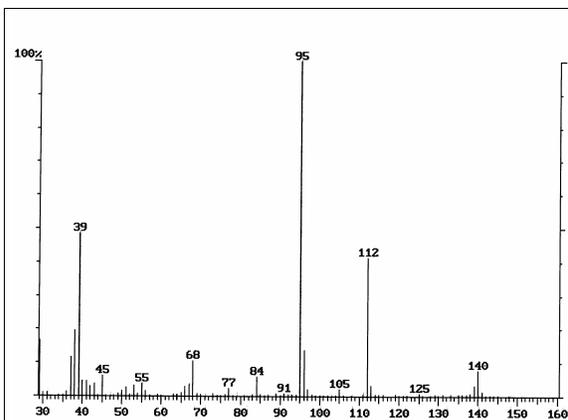
Primeiro apresentam-se os compostos desconhecidos e depois os outros identificados tentativamente, por ordem alfabética. Para cada um, é também indicado o índice de retenção linear em coluna CP-Wax 52 CB (50 m x 0,25 mm; $df= 0,2 \mu\text{m}$).





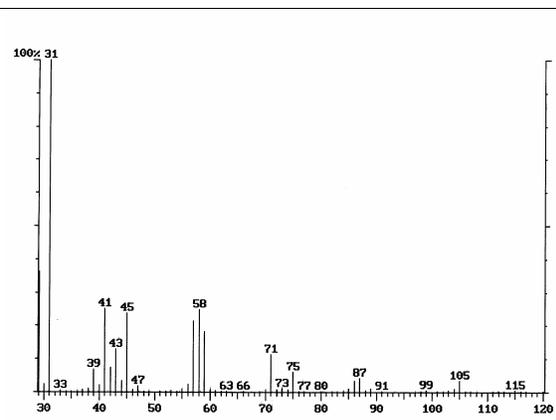






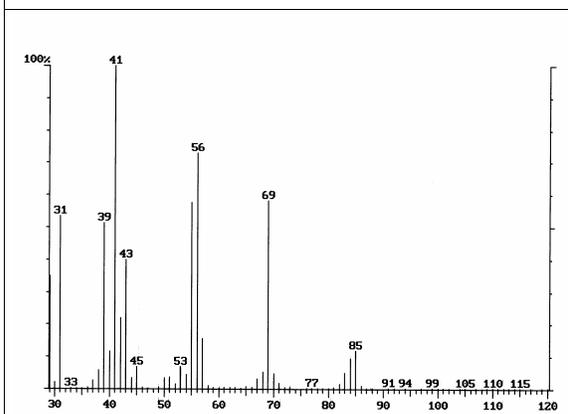
2-furancarboxilato de etilo

[1618]



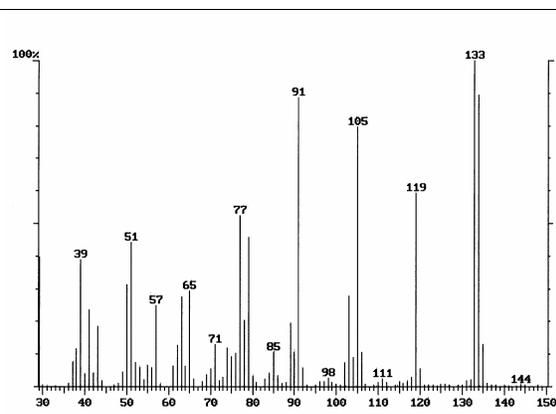
3-etoxi-1-propanol

[1369]



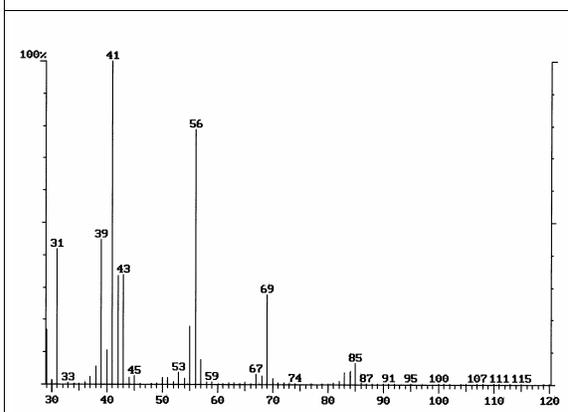
3-metil-1-pentanol

[1322]



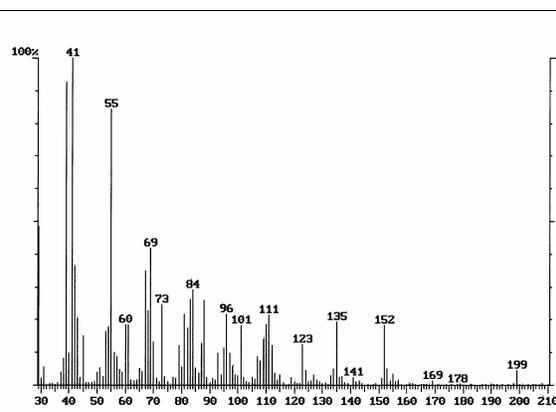
4-etilbenzaldeido

[1703]



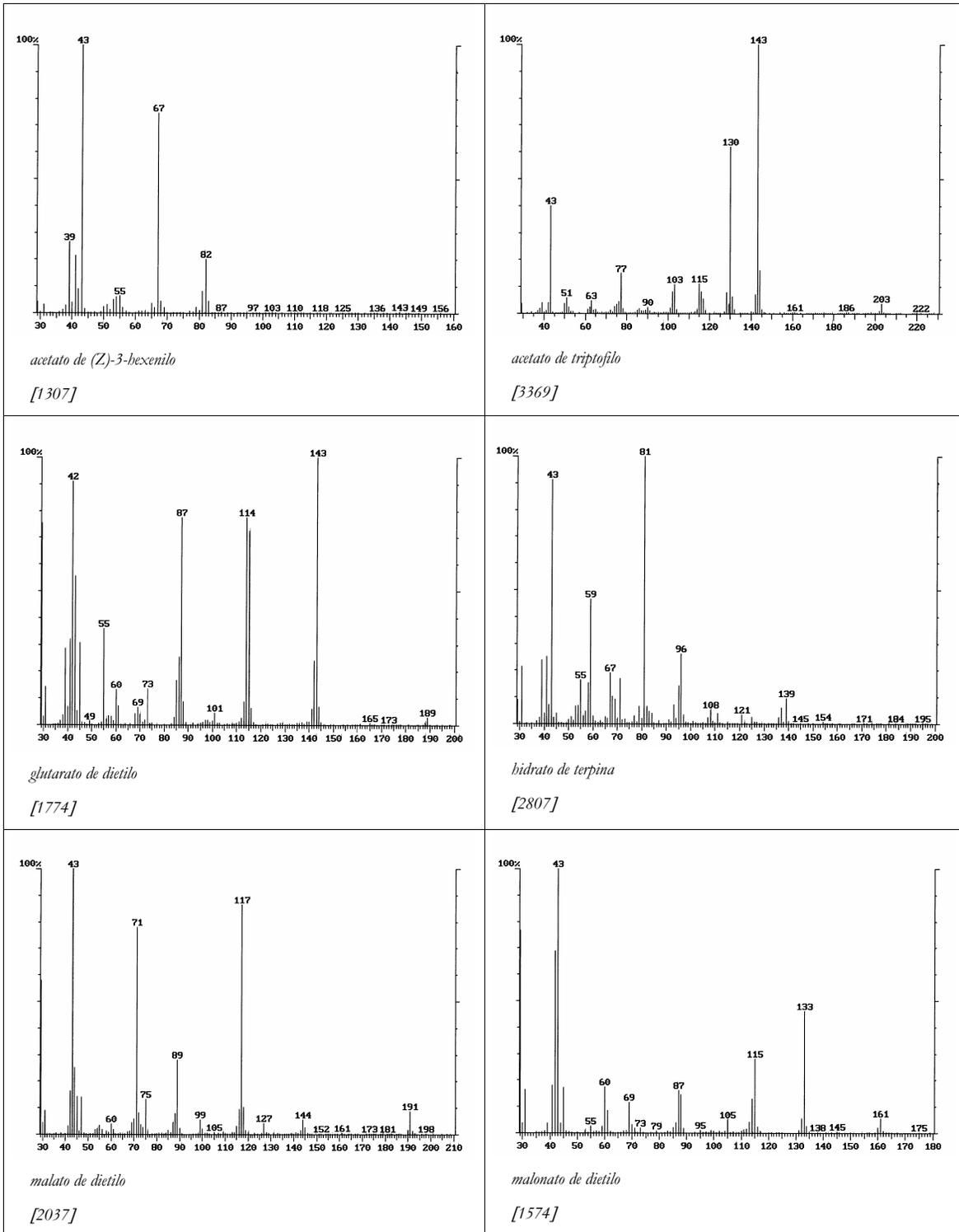
4-metil-1-pentanol

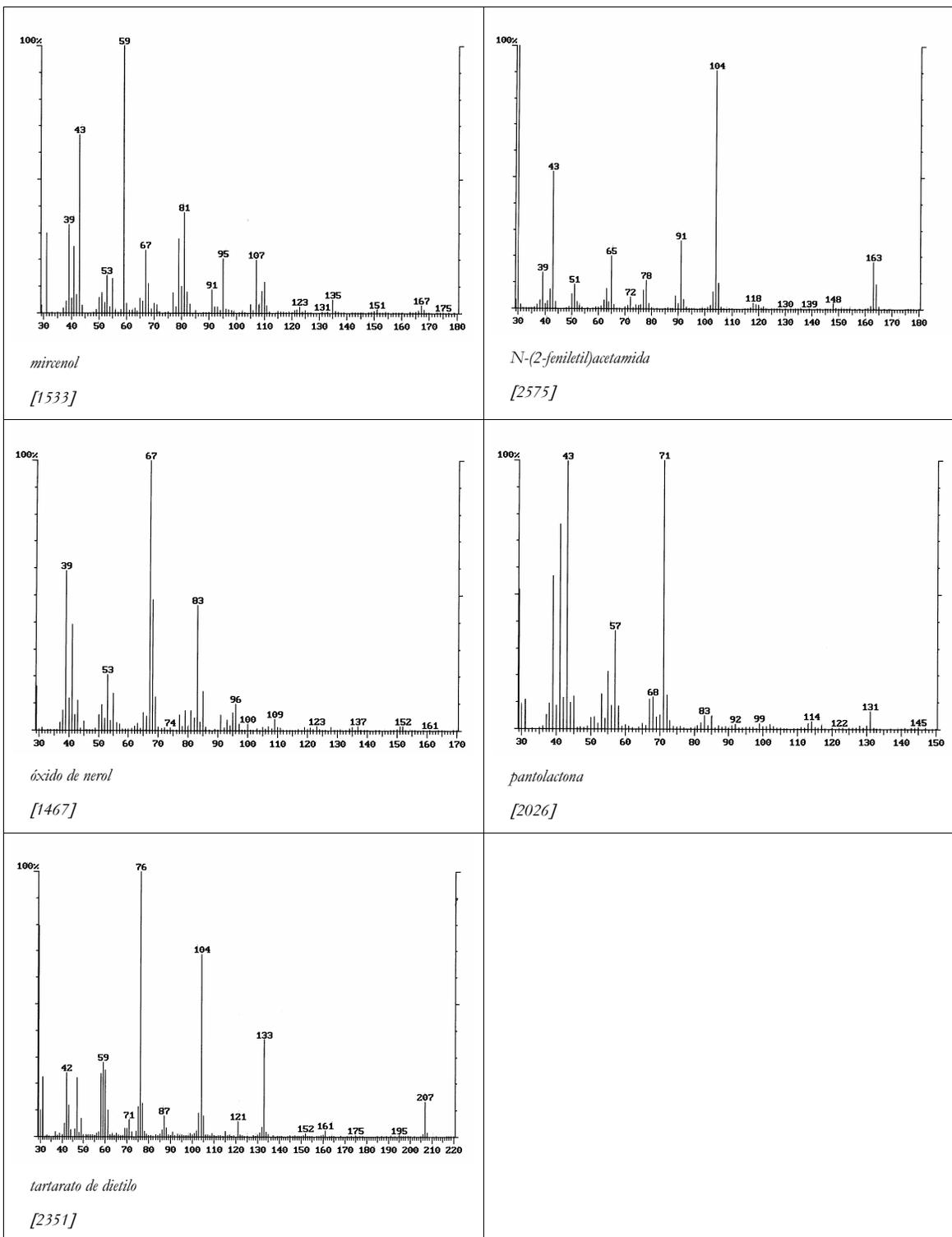
[1309]



9-decenato de etilo

[1688]





H. Análise da Variância dos Resultados das Provas

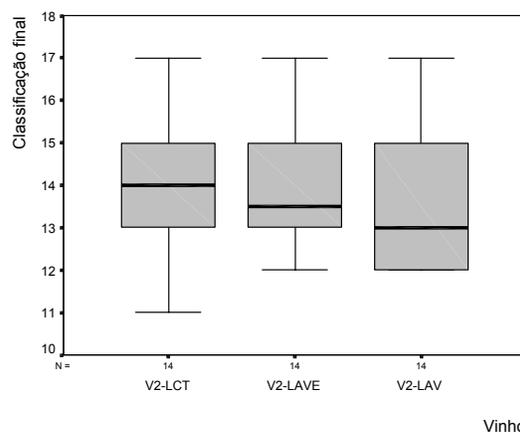
Neste apêndice apresentam-se os resultados da análise da variância efectuada à classificação final atribuída aos vinhos das variedades *Loureiro* e *Alvarinho* (ver ponto 9.2). Foram avaliadas as diferenças entre os vinhos de cada casta para cada prova organoléptica e estudada ainda a evolução desses vinhos entre as duas provas. Além da análise da variância também se apresenta o gráfico de “caixa de bigodes” para cada prova bem como a evolução dos vinhos dos 8 meses para os 20 meses de conservação, através das médias da classificação final.

H.1 Vinhos *Loureiro*

H.1.1 Vinhos com 8 meses de conservação (V_2)

Test of Homogeneity of Variances

CLASSIFI			
Levene Statistic	df1	df2	Sig.
,009	2	39	,991



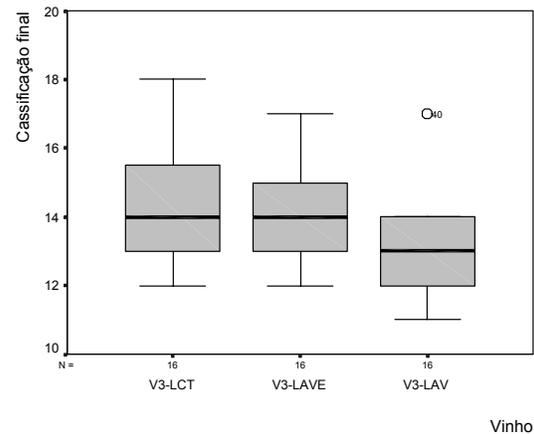
ANOVA

CLASSIFI					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	1,762	2	,881	,292	,749
Within Groups	117,857	39	3,022		
Total	119,619	41			

H.1.2 Vinhos com 20 meses de conservação (V_3)

Test of Homogeneity of Variances

classificação			
Levene Statistic	df1	df2	Sig.
,303	2	45	,740



ANOVA

classificação					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	17,542	2	8,771	3,291	,046
Within Groups	119,938	45	2,665		
Total	137,479	47			

H.1.3 Evolução dos vinhos dos 8 meses para os 20 meses

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

Dependent Variable: CLASSIFI

F	df1	df2	Sig.
,247	5	84	,940

Tests the null hypothesis that the error variance of the dependent variable is equal across groups.

a. Design: Intercept+VINHO_1+PROVA+VINHO_1 * PROVA

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: CLASSIFI

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	19.328 ^a	5	3.866	1.365	.246
Intercept	16929.002	1	16929.002	5980.102	.000
VINHO_1	14.237	2	7.118	2.515	.087
PROVA	2.401E-02	1	2.401E-02	.008	.927
VINHO_1 * PROVA	4.015	2	2.007	.709	.495
Error	237.795	84	2.831		
Total	17259.000	90			
Corrected Total	257.122	89			

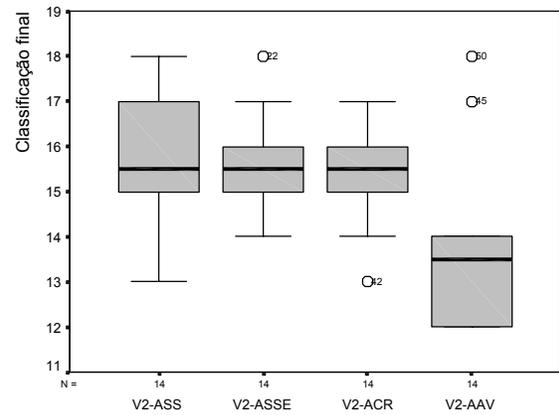
a. R Squared = .075 (Adjusted R Squared = .020)

H.2 Vinhos *Alvarinho*

H.2.1 Vinhos com 8 meses de conservação (V_2)

Test of Homogeneity of Variances

classificação			
Levene Statistic	df1	df2	Sig.
,692	3	52	,561



Vinho

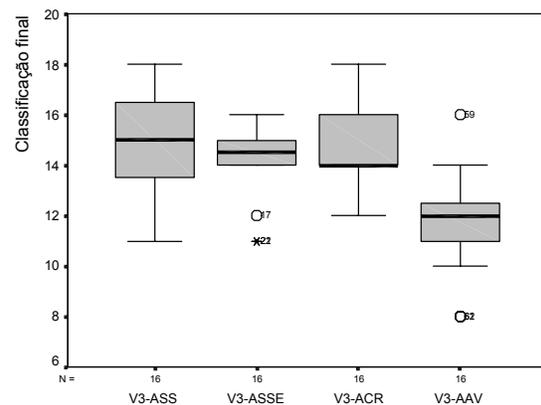
ANOVA

classificação					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	39,482	3	13,161	6,513	,001
Within Groups	105,071	52	2,021		
Total	144,554	55			

H.2.2 Vinhos com 20 meses de conservação (V_3)

Test of Homogeneity of Variances

CLASSIFICAÇÃO			
Levene Statistic	df1	df2	Sig.
,374	3	60	,772



Vinho

ANOVA

CLASSIFICAÇÃO

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	112,047	3	37,349	11,222	,000
Within Groups	199,688	60	3,328		
Total	311,734	63			

H.2.3 Evolução dos vinhos dos 8 meses para os 20 meses

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

Dependent Variable: classificação

F	df1	df2	Sig.
.744	7	112	.635

Tests the null hypothesis that the error variance of the dependent variable is equal across groups.

a. Design: Intercept+VINHO_1+PROVA+VINHO_1 * PROVA

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: classificação

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	196.708 ^a	7	28.101	10.327	.000
Intercept	25029.012	1	25029.012	9198.252	.000
VINHO_1	137.029	3	45.676	16.786	.000
PROVA	45.179	1	45.179	16.603	.000
VINHO_1 * PROVA	9.662	3	3.221	1.184	.319
Error	304.759	112	2.721		
Total	25500.000	120			
Corrected Total	501.467	119			

a. R Squared = .392 (Adjusted R Squared = .354)