

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE UVAS E VINHOS DE
CASTAS TRADICIONAIS DO ALENTEJO

Maria João Pires de Bastos Cabrita

Dissertação apresentada para
a obtenção do grau de Doutor em
Ciências Agrárias

Orientador: Olga Laureano (Investigador Coordenador, Instituto Superior de Agronomia)

Esta tese não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri.



143 859

Évora

2003

RESUMO

A caracterização físico-química das castas tradicionalmente utilizadas na vitivinicultura do Alentejo é uma ferramenta útil para a parametrização da qualidade e tipicidade dos vinhos da região.

O interesse cada vez mais crescente nos vinhos monovarietais justifica um conhecimento aprofundado das suas características.

O presente trabalho pretende ser um contributo para a caracterização físico-química de uvas e vinhos elementares de castas tradicionais no Alentejo. Para o efeito foram seleccionadas cinco castas brancas (Roupeiro, Arinto, Perrum, Rabo de Ovelha e Antão Vaz) e cinco castas tintas (Trincadeira, Moreto, Tinta Caiada, Aragonez e Castelão) em Évora e foram também estudadas as castas Roupeiro e Trincadeira nas sub-regiões de Portalegre, Vidigueira, Borba, Redondo e Reguengos, com o intuito de verificar a influência de diferentes condicionalismos edáfo-climáticos nas características das uvas e dos vinhos delas obtidos.

Durante a fase final de maturação das uvas, após aproximadamente 50% do pintor até à vindima, estudámos a evolução de parâmetros físico-químicos das uvas como o peso e o volume dos bagos, o teor em álcool provável e a acidez total, os fenóis totais e as antocianinas totais e os ácidos tartárico e málico.

Nas uvas à vindima e nos vinhos elaborados foram estudados os compostos fenólicos (com relevo para as antocianinas monoméricas), os compostos aromáticos (os precursores aromáticos e os aromas de fermentação) e os compostos azotados (aminoácidos livres e aminas). As técnicas utilizadas para o doseamento dos diferentes compostos em estudo foram a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) com detecção UV-vis e fluorescência e a cromatografia gasosa (GC) acoplada a espectrometria de massa (MS).

O estudo da evolução de parâmetros físico-químicos na fase final da maturação das uvas indica-nos que as várias castas em estudo apresentam óptimos de maturação em datas diferentes. Assim, verificou-se que a percentagem de acréscimo do teor em açúcares e que a percentagem de decréscimo do teor em acidez total apresentam um balanço distinto em algumas castas, sendo este facto importante para a marcação da data da vindima, por forma a tirar melhor partido das características das uvas. Por outro lado, e em relação às castas tintas, o máximo do teor em antocianinas totais, nos dois anos em estudo, ocorreu muitas das vezes antes do óptimo de maturação.

Os resultados obtidos para os diferentes compostos fenólicos, aromáticos e azotados em estudo, apontam para diferenças na concentração dos diferentes compostos doseados quer entre as diferentes castas em estudo quer entre as duas castas em estudo nas diferentes sub-regiões.

O estudo das antocianinas monoméricas das diferentes castas tintas em estudo permitiu obter uma clara diferenciação entre as uvas das castas Aragonez, Castelão, Tinta Caiada e Moreto. As uvas da casta Moreto apresentaram uma baixa percentagem de 3-monoglucósidos de cianidina e petunidina. As uvas da casta Tinta Caiada apresentaram uma baixa percentagem de 3-monoglucósidos de malvidina e peonidina e uma elevada percentagem de petunidina-3-monoglucósido e de antocianinas cumariladas. As uvas da casta Aragonez apresentam uma baixa percentagem de 3-monoglucósidos de malvidina e peonidina e uma elevada percentagem de petunidina-3-monoglucósido. A casta Castelão apresenta uma percentagem elevada de peonidina-3-monoglucósido e uma baixa percentagem de antocianinas acetiladas.

No estudo dos compostos glicosilados precursores dos aromas das uvas e dos vinhos foram calculadas relações entre compostos terpénicos, norisoprenoides e benzenoicos que se podem considerar característicos das castas em estudo, e que no caso das castas Roupeiro e Trincadeira se mantiveram iguais nas diferentes sub-regiões em estudo. Este estudo permitiu também salientar particularidades das diferentes castas, como o elevado teor em compostos terpénicos das películas da casta Arinto e salientar diferenças existentes entre as castas brancas e tintas, como por exemplo os teores em linalol.

O estudo dos aminoácidos livres das uvas e dos vinhos mostrou que apenas a casta Perrum apresenta teores mais elevados de arginina do que de prolina. Os vinhos desta casta diferenciam-se dos restantes vinhos brancos e os vinhos das castas Castelão e Tinta Caiada também se mostraram diferentes entre si.

Finalmente, o factor ano também se revelou importante. De facto, a composição quer das uvas quer dos vinhos variou entre os anos estudados, uma vez que, embora os compostos doseados sejam os mesmos, os seus teores apresentaram diferenças que em alguns casos nos permitiram obter uma clara separação das amostras em estudo em função deste factor. Os compostos aromáticos doseados foram bastante influenciados por este factor e na análise sensorial este factor também se fez sentir.

ABSTRACT

The chemical characterisation of varieties traditionally used in Alentejo is a useful tool for ranking of quality and tipicity of regional wines.

The increasing interest on monovarietal wines justifies a deep knowledge of their characteristics.

The purpose of the present work pretends to be a contribute to the physical and chemical characterisation of grapes and varietal wines from traditional grape varieties in Alentejo. To achieve this purpose, five white grape varieties (Roupeiro, Arinto, Perrum, Rabo de Ovelha e Antão Vaz) and five red grape varieties (Trincadeira, Moreto, Tinta Caiada, Aragonez e Castelão) were selected from a vineyard at Évora. Two of these varieties, Roupeiro and Trincadeira, were also selected from vineyards of Alentejo sub-regions, Portalegre, Vidigueira, Borba, Redondo and Reguengos, in order to verify the influence of their different soil and climate conditions in grapes and wines characteristics.

During the final period of grape maturation, approximately at half the period between veraison and harvest, the evolution of some parameters in grapes were studied, namely the weight and volume of grape berries, alcohol and total acidity, total phenolics and total anthocyanins, and tartaric and malic acids.

In grapes and wines, phenolic compounds (mainly monomeric anthocyanins), aromatic compounds (glycoside precursors and fermentative compounds), and nitrogen compounds (aminoacids and biogenic amines) were studied. The analytical techniques used to quantified these compounds were liquid chromatography (HPLC) with Uv-Vis and fluorescence detection and gas chromatography (GC) with mass spectrometry (MS).

The parameters studied in the last stage of maturation, show that varieties achieve optimal period of ripening at different times. The rate of increase of sugar content and the rate of decrease of total acidity, the percentage, are different among varieties, being important information to set the harvest date in order to get grapes with best characteristics. On the other hand, in red varieties the maximum of total anthocyanins, over a two years period, were achieved before the optimum of maturation.

Results obtained for the studied phenolic compounds, aromatic compounds and nitrogen compounds studied, show that there are quantitative differences among different varieties and also in the two varieties in different sub-regions.

The study of individual anthocyanins of the different red varieties allows us to obtain a good differentiation between Aragonez, Castelão, Tinta Caiada and Moreto varieties. Moreto grapes have shown a small percentage of cyanidin and petunidina 3-glucoside. Tinta Caiada has shown a small percentage of malvidin and peonidin 3-glucoside and a high percentage of petunidin-3-glucoside and coumarylated anthocyanins. Aragonez grapes have shown to be poor

in malvidin and peonidin glucosides and rich in petunidina glucoside. Castelão grapes has shown a high percentage of peonidin glucoside and a small percentage of acetylated anthocyanins.

The glycosylated precursors of aromatic compounds in grapes and wines were used to establish relations between terpenic, norisoprenoid and benzenoid compounds that can be considered to be characteristics of each of those varieties. At particular case of Roupeiro and Trincadeira varieties these relations remain the same in all sub-regions. The present work allow to emphasise some particularities of the varieties like the high content of terpenic compounds in skins of Arinto grapes, and some differences between red and white varieties like the linalol content.

The study of free amino acids in grapes and wines revealed that only Perrum has more arginina than proline. The wines of this variety are quite different from the other white wines. Castelão and Tinta Caiada wines are also quite different from each other.

Finally, the year was also an important factor. The composition of grapes and wines has changed in the different years considered, although the compounds found were the same, their amounts were different, and in some cases we can achieve a good separation of grapes and wines considering the factor called year. Aromatic compounds were strongly influenced by the year and in sensorial analysis of wines this factor is also important.

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| RESUMO..... | i |
| ABSTRACT..... | iii |
| AGRADECIMENTOS..... | xxi |
| | |
| CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO..... | 1 |
| I.1. Enquadramento do tema..... | 1 |
| I.2. Qualidade <i>versus</i> diferenciação..... | 1 |
| I.3. Objectivos..... | 1 |
| I.4. Bibliografia..... | 3 |
| | |
| CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS E DO MATERIAL DE ESTUDO..... | 5 |
| II.1. Castas brancas..... | 5 |
| II.1.1. Roupeiro..... | 5 |
| II.1.2. Arinto..... | 5 |
| II.1.3. Rabo de Ovelha..... | 6 |
| II.1.4. Perrum..... | 6 |
| II.1.5. Antão Vaz..... | 7 |
| II.2. Castas tintas..... | 7 |
| II.2.1. Trincadeira..... | 7 |
| II.2.2. Moreto..... | 8 |
| II.2.3. Castelão..... | 9 |
| II.2.4. Aragonez..... | 9 |
| II.2.5. Tinta Caiada..... | 10 |
| II.3. O clima e os solos..... | 10 |
| II.4. Descrição dos ensaios..... | 13 |
| II.4.1. Ensaio 1 - estudo de diversas castas numa vinha em Évora..... | 13 |
| II.4.2. Ensaio 2 - estudo de duas castas em diferentes sub-regiões do Alentejo..... | 13 |
| II.5. Calendário e metodologia da colheita de amostras..... | 14 |
| II.6. Tecnologias de vinificação..... | 16 |
| II.6.1. Vinificação em brancos..... | 16 |
| II.6.2. Vinificação em tintos..... | 17 |
| II.7. Bibliografia..... | 17 |

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO III - EVOLUÇÃO DURANTE A MATURAÇÃO DAS UVAS E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 19 |
| III.1. Introdução..... | 19 |
| III.1.1. Principais ácidos orgânicos nos mostos e nos vinhos..... | 20 |
| III.1.2. Evolução dos ácidos orgânicos na maturação das uvas..... | 21 |
| III.1.3. As diferentes formas de acidez..... | 21 |
| III.1.4. A noção de pH e as suas aplicações..... | 22 |
| III.2. Material..... | 23 |
| III.3. Métodos..... | 23 |
| III.4. Resultados e discussão..... | 25 |
| III.4.1. Evolução do peso e volume dos bagos..... | 25 |
| III.4.2. Evolução do teor em álcool provável e acidez total..... | 33 |
| III.4.3. Evolução dos fenóis totais e das antocianinas totais..... | 40 |
| III.4.4. Evolução do ácido tartárico e málico durante a maturação..... | 43 |
| III.4.5. Os ácidos orgânicos nas uvas à vindima..... | 43 |
| III.4.6. A acidez total e o pH nas uvas à vindima..... | 49 |
| III.4.7. Características físico-químicas dos mostos..... | 51 |
| III.4.8. Caracterização geral físico-química dos vinhos..... | 52 |
| III.4.9. Os ácidos orgânicos nos vinhos..... | 55 |
| III.4.10. Os elementos minerais nos vinhos..... | 58 |
| III.5. Conclusões..... | 62 |
| III.6. Bibliografia..... | 64 |
| | |
| CAPÍTULO IV – OS COMPOSTOS POLIFENÓLICOS DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 67 |
| IV.1. Introdução..... | 67 |
| IV.1.1. Características da estrutura polifenólica..... | 67 |
| IV.1.2. Localização nas diferentes partes da uva..... | 68 |
| IV.1.3. Compostos de natureza não flavonóide..... | 68 |
| IV.1.3.1. Ácidos benzóicos..... | 69 |
| IV.1.3.2. Ácidos hidroxicinamil tartáricos..... | 69 |
| IV.2. Compostos de natureza flavonóide..... | 70 |
| IV.2.1. Flavonóis..... | 70 |
| IV.2.2. Flavanois..... | 71 |
| IV.2.3. Antocianinas..... | 73 |
| IV.2.4. Taninos..... | 74 |
| IV.3. Os compostos fenólicos nos vinhos..... | 75 |
| IV.4. A cor dos vinhos..... | 75 |
| IV.4.1. Métodos convencionais..... | 76 |

| | |
|--|-----|
| IV.4.2. O sistema CIELAB 1976..... | 76 |
| IV.5. Parte Experimental..... | 76 |
| IV.5.1. Material..... | 76 |
| IV.5.2. Métodos..... | 77 |
| IV.5.2.1. Espectrofotométricos..... | 77 |
| IV.5.2.2. Cromatográficos..... | 77 |
| IV.5.2.2.1. Antocianinas..... | 77 |
| IV.5.2.2.2. Procianidinas..... | 79 |
| IV.6. Resultados e Discussão..... | 80 |
| IV.6.1. Os compostos fenólicos das uvas à vindima..... | 80 |
| IV.6.1.1. Antocianinas monoméricas..... | 80 |
| IV.6.2. A composição fenólica dos vinhos..... | 84 |
| IV.6.2.1. Os compostos fenólicos dos vinhos..... | 84 |
| IV.6.2.2. Antocianinas..... | 86 |
| IV.6.2.3. Procianidinas..... | 90 |
| IV.6.3. A cor dos vinhos..... | 91 |
| IV.7. Conclusões..... | 96 |
| IV.8. Bibliografia..... | 97 |
| | |
| CAPÍTULO V - COMPOSIÇÃO AROMÁTICA DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 101 |
| V.1. Introdução..... | 101 |
| V.1.1. O aroma varietal..... | 101 |
| V.1.1.1. Os compostos monoterpénicos..... | 102 |
| V.1.1.2. Os compostos norisoprenoides..... | 104 |
| V.1.1.3. Os compostos benzoicos..... | 106 |
| V.1.2. O aroma pré-fermentativo..... | 106 |
| V.1.3. O aroma de fermentação..... | 107 |
| V.1.3.1. Ésteres..... | 107 |
| V.1.3.2. Álcoois superiores..... | 108 |
| V.1.3.3. Fenóis voláteis..... | 110 |
| V.1.3.4. Ácidos..... | 111 |
| V.1.3.5. Compostos carbonílos..... | 111 |
| V.1.3.6. Lactonas..... | 112 |
| V.1.3.7. Compostos de enxofre voláteis..... | 112 |
| V.1.4. O aroma de pós-fermentação..... | 113 |
| V.2. Parte experimental..... | 114 |
| V.2.1. Materiais..... | 114 |
| V.2.2. Métodos..... | 114 |

| | |
|---|-----|
| V.2.2.1. Determinação dos precursores aromáticos em uvas e vinhos..... | 114 |
| V.2.2.2. Determinação dos compostos minoritários de fermentação..... | 115 |
| V.2.2.3. Determinação dos álcoois superiores..... | 115 |
| V.3. Resultados e Discussão..... | 115 |
| V.3.1. Os precursores dos aromas varietais das uvas..... | 115 |
| V.3.2. Os precursores glicosilados dos aromas varietais dos vinhos..... | 127 |
| V.3.3. Os compostos de fermentação dos vinhos..... | 136 |
| V.4. Conclusões..... | 145 |
| V.5. Bibliografia..... | 147 |
| | |
| CAPÍTULO VI - COMPOSIÇÃO AZOTADA DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 155 |
| VI.1. Introdução..... | 155 |
| VI.1.1. Principais compostos azotados..... | 156 |
| VI.1.1.1. Os sais amoniacais..... | 156 |
| VI.1.1.2. Os aminoácidos..... | 157 |
| VI.1.1.2.1. Os aminoácidos como elementos de caracterização..... | 158 |
| VI.1.1.2.2. Os aminoácidos como precursores de outros compostos..... | 159 |
| VI.1.1.3. As proteínas..... | 160 |
| VI.1.1.4. A aminas biogénicas..... | 161 |
| VI.2. Parte experimental..... | 163 |
| VI.2.1. Material..... | 163 |
| VI.2.2. Métodos..... | 163 |
| VI.3. Resultados e discussão..... | 165 |
| VI.3.1 Os aminoácidos nos mostos das variedades em estudo..... | 165 |
| VI.3.2. Os aminoácidos nos vinhos..... | 175 |
| VI.3.3. As aminas nas uvas..... | 184 |
| VI.3.4. As aminas biogénicas nos vinhos..... | 185 |
| VI.4. Conclusões..... | 189 |
| VI.5. Bibliografia..... | 190 |
| | |
| CAPÍTULO VII - ANÁLISE SENSORIAL..... | 197 |
| VII.1. Introdução..... | 197 |
| VII.2. Material e métodos..... | 198 |
| VII.3. Resultados e Discussão..... | 198 |
| VII.4. Conclusões..... | 208 |
| VII.5. Bibliografia..... | 208 |
| | |
| CAPÍTULO VIII - CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 209 |

| | |
|---|-----|
| VIII.1. Introdução..... | 209 |
| VIII.1.1. Ensaio 1 – Estudo de diversas castas numa vinha em Évora..... | 211 |
| VIII.1.1.1.Castas Brancas..... | 211 |
| VIII.1.1.2.Castas Tintas..... | 213 |
| VIII.1.2. Ensaio 2 – Estudo de duas castas em diferentes sub-regiões do Alentejo..... | 216 |
| VIII.1.2.1.Roupeiro..... | 216 |
| VIII.1.2.2.Trincadeira..... | 218 |
| VIII.2. Perspectivas de trabalho futuro..... | 222 |
| VIII.3. Bibliografia..... | 222 |
| | |
| Anexo 1..... | 229 |
| Anexo 2..... | 231 |

ÍNDICE DE QUADROS

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS E DO MATERIAL DE ESTUDO..... | 5 |
| Quadro 2.1 - Calendário da recolha de amostras das diferentes castas de Évora - Ensaio 1.... | 15 |
| Quadro 2.2 - Calendário da recolha de amostras nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 16 |
| | |
| CAPTULO III - EVOLUÇÃO DURANTE A MATURAÇÃO DAS UVAS E CARACTERIZAÇÃO FISICO-QUÍMICA DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 19 |
| Quadro 3.1 - Variações percentuais do peso e volume dos bagos das diferentes castas tintas em Évora em intervalos de duas colheitas - Ensaio 1..... | 31 |
| Quadro 3.2 - Variações percentuais do peso e volume dos bagos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões em intervalos de duas colheitas - Ensaio 2..... | 31 |
| Quadro 3.3 - Variações percentuais do peso e volume dos bagos das diferentes castas brancas em Évora em intervalos de duas colheitas - Ensaio 1..... | 32 |
| Quadro 3.4 - Variações percentuais do peso e volume dos bagos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões em intervalos de duas colheitas - Ensaio 2..... | 32 |
| Quadro 3.5 - Variações percentuais da acidez total e do teor alcoólico provável das diferentes castas brancas em Évora em intervalos de duas colheitas - Ensaio 1..... | 38 |
| Quadro 3.6 - Variações percentuais da acidez total e do teor alcoólico provável da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões em intervalos de duas colheitas - Ensaio 2..... | 38 |
| Quadro 3.7 - Variações percentuais da acidez total e do teor alcoólico provável das diferentes castas tintas em Évora em intervalos de duas colheitas – Ensaio 1..... | 39 |
| Quadro 3.8 - Variações percentuais da acidez total e do teor alcoólico provável da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões em intervalos de duas colheitas - Ensaio 2..... | 39 |
| Quadro 3.9 - Teores em ácido tartárico e málico das uvas das diferentes castas brancas e tintas em Évora à vindima - Ensaio 1..... | 48 |
| Quadro 3.10 - Teores em ácido tartárico e málico das uvas das castas Roupeiro e Trincadeira nas diferentes sub-regiões à vindima nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 48 |
| Quadro 3.11 - Acidez total e pH das uvas das diferentes castas brancas em Évora à vindima - Ensaio 1..... | 49 |
| Quadro 3.12 - Acidez total e pH das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões à vindima - Ensaio 2..... | 49 |
| Quadro 3.13 - Acidez total e pH das uvas das diferentes castas tintas em Évora à vindima - Ensaio 1..... | 50 |
| Quadro 3.14 - Acidez total e pH das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões à vindima - Ensaio 2..... | 50 |
| Quadro 3.15 - Características dos mostos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 51 |

| | |
|---|----|
| Quadro 3.16 - Características dos mostos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 51 |
| Quadro 3.17 - Características dos mostos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 52 |
| Quadro 3.18 - Características dos mostos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 52 |
| Quadro 3.19 - Características gerais dos vinhos tintos das diferentes castas em Évora - Ensaio 1..... | 53 |
| Quadro 3.20 - Características gerais dos vinhos tintos da casta Trincadeira nas diferentes sub- regiões - Ensaio 2..... | 54 |
| Quadro 3.21 - Características gerais dos vinhos brancos da casta Roupeiro nas diferentes sub- regiões - Ensaio 2..... | 54 |
| Quadro 3.22 - Características gerais dos vinhos brancos das diferentes castas em Évora – Ensaio 1..... | 55 |
| Quadro 3.23 - Teores em ácidos orgânicos (g/L) dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 56 |
| Quadro 3.24 - Teores em ácidos orgânicos (g/L) dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 56 |
| Quadro 3.25 - Teores dos ácidos orgânicos (g/L) dos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 57 |
| Quadro 3.26 - Teores dos ácidos orgânicos (g/L) dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 57 |
| Quadro 3.27 - Os elementos minerais (mg/L) dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 59 |
| Quadro 3.28 - Os elementos minerais (mg/L) dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 59 |
| Quadro 3.29 - Os elementos minerais (mg/L) dos vinhos da casta Roupeiro das diferentes sub- regiões - Ensaio 2..... | 60 |
| Quadro 3.30 - Os elementos minerais (mg/L) dos vinhos da casta Trincadeira das diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 60 |
| CAPÍTULO IV – OS COMPOSTOS POLIFENÓLICOS DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 67 |
| Quadro 4.1 - As antocianinas nas películas das uvas das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 81 |
| Quadro 4.1a – Valores e relações percentuais das antocianinas monoméricas das películas das uvas das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 81 |
| Quadro 4.2 - As antocianinas nas películas das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub- regiões - Ensaio 2..... | 82 |

| | |
|--|-----|
| Quadro 4.2a - Valores e relações percentuais das antocianinas monoméricas das películas das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 82 |
| Quadro 4.3 - Compostos fenólicos dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 85 |
| Quadro 4.4 - Compostos fenólicos dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 86 |
| Quadro 4.5 - Antocianinas monoméricas dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 87 |
| Quadro 4.6 - Antocianinas monoméricas nos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 88 |
| Quadro 4.7 - Procianidinas nos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 91 |
| Quadro 4.8 - Procianidinas nos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 91 |
| Quadro 4.9 - Parâmetros da cor dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 92 |
| Quadro 4.10 - Parâmetros da cor dos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 93 |
| Quadro 4.11 - Parâmetros da cor dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 93 |
| Quadro 4.12 - Parâmetros da cor dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 94 |
| | |
| CAPÍTULO V - COMPOSIÇÃO AROMÁTICA DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 101 |
| Quadro 5.1 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 121 |
| Quadro 5.2 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 122 |
| Quadro 5.3 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 123 |
| Quadro 5.4 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 124 |
| Quadro 5.5 - Compostos obtidos por hidrólise química das agliconas geradas por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas das diferentes castas em Évora - Ensaio 1..... | 126 |
| Quadro 5.6 - Compostos obtidos por hidrólise química das agliconas geradas por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas das castas Trincadeira e Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 127 |

| | |
|---|-----|
| Quadro 5.7 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 129 |
| Quadro 5.8 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 130 |
| Quadro 5.9 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos da casta Roupeiro das diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 132 |
| Quadro 5.10 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos da casta Trincadeira das diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 133 |
| Quadro 5.11 - Compostos obtidos por hidrólise química das agliconas geradas por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos das diferentes castas em Évora - Ensaio 1..... | 135 |
| Quadro 5.12 - Compostos obtidos por hidrólise química das agliconas geradas por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos de Trincadeira e Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 136 |
| Quadro 5.13 - Os álcoois superiores dos vinhos das diferentes castas brancas e tintas em Évora - Ensaio 1..... | 137 |
| Quadro 5.14 - Os álcoois superiores dos vinhos de Trincadeira e Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 137 |
| Quadro 5.15 - Compostos minoritários de fermentação dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 139 |
| Quadro 5.16 - Compostos minoritários de fermentação dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 140 |
| Quadro 5.17 - Compostos minoritários de fermentação dos vinhos da casta Trincadeira das diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 141 |
| Quadro 5.18 - Compostos minoritários de fermentação dos vinhos da casta Roupeiro das diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 142 |
| CAPÍTULO VI - COMPOSIÇÃO AZOTADA DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 155 |
| Quadro 6.1 - Os aminoácidos nos mostos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 170 |
| Quadro 6.1.a - Contributo dos grupos de origem metabólica para o total de aminoácidos (%) nos mostos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 170 |
| Quadro 6.2 - Os aminoácidos nos mostos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 171 |
| Quadro 6.2.a - Contributo dos grupos de origem metabólica para o total de aminoácidos (%) nos mostos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 171 |
| Quadro 6.3 - Os aminoácidos nos mostos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 172 |

| | |
|--|-----|
| Quadro 6.3.a - Contributo dos grupos de origem metabólica para o total de aminoácidos (%) nos mostos das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1..... | 172 |
| Quadro 6.4 - Os aminoácidos nos mostos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 173 |
| Quadro 6.4.a - Contributo dos grupos de origem metabólica para o total de aminoácidos (%) nos mostos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 173 |
| Quadro 6.5 - Os aminoácidos nos vinhos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 178 |
| Quadro 6.6 - Os aminoácidos nos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 179 |
| Quadro 6.7 - Os aminoácidos nos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 180 |
| Quadro 6.8 - Os aminoácidos nos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 181 |
| Quadro 6.9 - As aminos nos mostos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 184 |
| Quadro 6.10 - As aminos nos mostos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 184 |
| Quadro 6.11 - As aminos nos mostos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 185 |
| Quadro 6.12 - As aminos nos mostos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 185 |
| Quadro 6.13 - As aminos biogénicas nos vinhos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1..... | 186 |
| Quadro 6.14 - As aminos biogénicas nos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 186 |
| Quadro 6.15 - As aminos nos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1..... | 187 |
| Quadro 6.16 - As aminos nos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2..... | 187 |
| | |
| CAPÍTULO VII - ANÁLISE SENSORIAL | 197 |
| Quadro 7.1 – Notas médias obtidas pelos vinhos brancos na análise sensorial..... | 199 |
| Quadro 7.2 – Notas médias obtidas pelos vinhos tintos na análise sensorial..... | 200 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS E DO MATERIAL DE ESTUDO..... | 5 |
| Figura 2.1 - Gráficos termopluiométricos da região de Évora..... | 11 |
| Figura 2.2 - Gráficos termopluiométricos da região de Redondo..... | 12 |
| Figura 2.3 - Gráficos termopluiométricos da região de Reguengos..... | 12 |
| Figura 2.4 - Gráficos termopluiométricos da região de Portalegre..... | 12 |
| Figura 2.5 - Gráficos termopluiométricos da região da Vidigueira..... | 12 |
| Figura 2.6 - Gráficos termopluiométricos da região de Borba..... | 13 |
| | |
| CAPÍTULO III - EVOLUÇÃO DURANTE A MATURAÇÃO DAS UVAS E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 19 |
| Figura 3.1 - Esquema de preparação das uvas para análise..... | 23 |
| Figura 3.2 - Cromatograma de uma solução padrão dos ácidos orgânicos..... | 24 |
| Figura 3.3 - Evolução do peso e volume das uvas das diferentes castas brancas em Évora nos anos de 1997, 1998 e 1999 - Ensaio 1..... | 26 |
| Figura 3.4 - Evolução do peso e volume das uvas das diferentes castas tintas em Évora nos anos de 1997, 1998 e 1999 - Ensaio 1..... | 27 |
| Figura 3.5 - Evolução do peso e volume das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos anos de 1997, 1998 e 1999 - Ensaio 2..... | 28 |
| Figura 3.6 - Evolução do peso e volume das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos anos de 1997, 1998 e 1999 - Ensaio 2..... | 29 |
| Figura 3.7 - Evolução do teor em álcool provável e da acidez total das uvas das diferentes castas brancas em Évora nos anos de 1997, 1998 e 1999 - Ensaio 1..... | 34 |
| Figura 3.8 - Evolução do teor em álcool provável e da acidez total das uvas das diferentes castas tintas em Évora nos anos de 1997, 1998 e 1999 - Ensaio 1..... | 35 |
| Figura 3.9 - Evolução do teor em álcool provável e da acidez total das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos anos de 1997, 1998 e 1999 - Ensaio 2..... | 36 |
| Figura 3.10 - Evolução do teor em álcool provável e da acidez total das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos anos de 1997, 1998 e 1999 - Ensaio 2..... | 37 |
| Figura 3.11 - Evolução das antocianinas totais e dos fenóis totais nas películas das uvas das diferentes castas tintas de Évora de nos anos de 1997 e 1998 – Ensaio 1..... | 41 |
| Figura 3.12 - Evolução das antocianinas totais e dos fenóis totais nas películas das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos anos de 1997 e 1998 - Ensaio 2..... | 42 |
| Figura 3.13 - Evolução dos ácidos tartárico e málico das uvas das diferentes castas brancas em Évora nos anos de 1998 e 1999 - Ensaio 1..... | 44 |
| Figura 3.14 - Evolução dos ácidos tartárico e málico das uvas das diferentes castas tintas em Évora nos anos de 1998 e 1999 - Ensaio 1..... | 45 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.15 - Evolução dos ácidos tartárico e málico das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos anos de 1998 e 1999 - Ensaio 2..... | 46 |
| Figura 3.16 - Evolução dos ácidos tartárico e málico das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos anos de 1998 e 1999 - Ensaio 2..... | 47 |
| Figura 3.19 - Representação no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos e das variáveis usadas..... | 61 |
| Figura 3.20 - Representação no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos e das variáveis usadas..... | 62 |
| | |
| CAPÍTULO IV – OS COMPOSTOS POLIFENÓLICOS DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 67 |
| Figura 4.1 - Estrutura do ácido cinâmico e dos ácidos cinâmicos mais importantes..... | 69 |
| Figura 4.2 - Formula geral dos ácidos hidroxicinamiltartáricos..... | 70 |
| Figura 4.3 - Formulas gerais dos flavonóis | 71 |
| Figura 4.4 - Estruturas dos 3-flavanois..... | 71 |
| Figura 4.5 - Estrutura das principais procianidinas..... | 72 |
| Figura 4.6 - Estrutura das antocianinas..... | 73 |
| Figura 4.7 - Estrutura das antocianinas em equilíbrio..... | 74 |
| Figura 4.8 - Cromatograma de um vinho tinto (antocianinas)..... | 78 |
| Figura 4.9 - Cromatograma de um vinho tinto (procianidinas).. .. | 78 |
| Figura 4.10 - Projecção das amostras de uvas e das antocianinas no plano definido pelas duas primeiras componentes principais..... | 84 |
| Figura 4.11 - Projecção dos vinhos tintos e das antocianinas monoméricas no plano definido pelas duas primeiras componentes principais..... | 90 |
| Figura 4.12 - Projecção dos vinhos brancos e das variáveis cromáticas no plano definido pelas duas primeiras componentes principais..... | 95 |
| Figura 4.13 - Projecção dos vinhos tintos e das variáveis cromáticas no plano definido pelas duas primeiras componentes principais..... | 95 |
| | |
| CAPÍTULO V - COMPOSIÇÃO AROMÁTICA DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 101 |
| Figura 5.1 - Estruturas químicas dos principais álcoois terpénicos..... | 103 |
| Figura 5.2 - Esquema da síntese dos óxidos de linalol..... | 103 |
| Figura 5.3 - Estruturas químicas de alguns norisoprenoídes..... | 105 |
| Figura 5.4 - Estruturas químicas de alguns compostos benzenóicos..... | 106 |
| Figura 5.5 - Estrutura dos principais fenóis voláteis..... | 110 |
| Figura 5.6 - Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos e dos compostos aromáticos de fermentação..... | 144 |
| Figura 5.7 - Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos e dos compostos aromáticos de fermentação..... | 144 |

| | |
|--|-----|
| CAPÍTULO VI - COMPOSIÇÃO AZOTADA DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 155 |
| Figura 6.1 - Estruturas químicas dos aminoácidos mais comuns..... | 157 |
| Figura 6.2 - Cromatograma de uma solução padrão de aminoácidos e amins biogénicas.... | 165 |
| Figura 6.3 - Teores médios, máximos e mínimos do azoto total e assimilável dos mostos brancos e tintos..... | 168 |
| Figura 6.4 - Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos mostos das diferentes castas brancas e tintas e dos aminoácidos livres..... | 174 |
| Figura 6.5 - Teores médios, máximos e mínimos de azoto total e azoto assimilável nos vinhos brancos e tintos..... | 177 |
| Figura 6.6 - Projecção dos vinhos e dos aminoácidos no plano definido pelas duas primeiras componentes principais..... | 183 |
| Figura 6.7 - Teores médios das amins doseadas nos vinhos brancos e tintos nos dois anos em estudo..... | 188 |
| | |
| CAPÍTULO VII - ANÁLISE SENSORIAL..... | 197 |
| Figura 7.1 - Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos de 1997 e das variáveis da análise sensorial..... | 201 |
| Figura 7.2 - Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos de 1997 e das variáveis da análise sensorial..... | 202 |
| Figura 7.3 - Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos de 1998 e das variáveis da análise sensorial..... | 203 |
| Figura 7.4 - Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos de 1998 e das variáveis da análise sensorial..... | 204 |
| Figura 7.5 - Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos de 1999 e das variáveis da análise sensorial..... | 205 |
| Figura 7.6 - Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos de 1999 e das variáveis da análise sensorial..... | 206 |
| Figura 7.7 - Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos dos três anos em estudo e das variáveis da análise sensorial..... | 207 |
| Figura 7.8 - Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos dos três anos em estudo e das variáveis da análise sensorial..... | 207 |
| | |
| CAPÍTULO VIII - CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 209 |
| Figura 8.1 - Perfis em aminoácidos livres das uvas das diferentes castas brancas em Évora nos dois anos em estudo..... | 211 |
| Figura 8.2 - Perfis em aminoácidos livres dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora nos dois anos em estudo..... | 212 |

| | |
|--|-----|
| Figura 8.3 - Perfis aromáticos dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora nos dois anos em estudo..... | 212 |
| Figura 8.4 - Perfis antociânicos das uvas das diferentes castas tintas de Évora nos dois anos em estudo..... | 213 |
| Figura 8.5 - Perfis antociânicos dos vinhos das diferentes castas tintas de Évora nos três anos em estudo..... | 214 |
| Figura 8.6 - Perfis dos aminoácidos livres das uvas das diferentes castas tintas de Évora nos dois anos em estudo..... | 214 |
| Figura 8.7 - Perfis em aminoácidos livres dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora nos dois anos em estudo..... | 215 |
| Figura 8.8 - Perfis aromáticos dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora nos dois anos em estudo..... | 215 |
| Figura 8.9 - Perfis em aminoácidos livres das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo..... | 216 |
| Figura 8.10 - Perfis em aminoácidos livres dos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo..... | 217 |
| Figura 8.11 - Perfis aromáticos dos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo..... | 217 |
| Figura 8.12 - Perfis antociânicos das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo..... | 218 |
| Figura 8.13 - Perfis antociânicos dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos três anos em estudo..... | 219 |
| Figura 8.14 - Perfis em aminoácidos livres das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo..... | 219 |
| Figura 8.15 - Perfis em aminoácidos livres dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo..... | 220 |
| Figura 8.16 - Perfis aromáticos dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo..... | 220 |

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos a todas as pessoas e instituições, que de alguma forma e em algum momento contribuíram para este trabalho, são a última coisa a escrever e a primeira a apresentar, para que não passe despercebido ao leitor, a gratidão que aqui pretendemos deixar expressa.

À Engenheira Olga Laureano, por ter aceitado orientar este trabalho, e de a ele se ter também dedicado sempre que o seu papel de orientadora o exigia. Pelos conhecimentos que me transmitiu e pela amizade que fica, um sincero muito obrigado.

Ao Professor Jorge Ricardo da Silva, pela sua constante presença e ajuda e pela força que nos transmite o seu exemplo de dedicação, quero deixar um sincero agradecimento.

Ao Doutor Rocco Di Stefano, que sem me conhecer, me recebeu no seu instituto e na sua família, me abriu as portas do mundo da cromatografia gasosa e da espectrometria de massa, e me deu uma verdadeira lição de vida, é impossível agradecer. Para ele, e para todos no Istituto Sperimentale per l'Enologia de Asti, Nadia, Marieta, Eliana, Loreta, Daniela e tantos outros deixo aqui expressa a minha honesta amizade.

À Dra Arminda Alves por tão carinhosamente me ter acolhido no seu laboratório e ter assim permitido a realização de uma parte deste trabalho.

Ao Paulo Herbert, cuja dedicação aos aminoácidos me foi preciosa, por termos construído, com base no trabalho, uma amizade que fica para além dele, o meu sincero bem hajás!!

À D. Graziela, do Laboratório Ferreira Lapa do ISA, quero agradecer a disponibilidade e a ajuda que me prestou.

À Eng^a. Antónia, do Laboratório de Enologia da UE, quero tão somente agradecer a amizade, o empenho que coloca em cada trabalho, e a dedicação a este laboratório. Sem si ele não funcionaria! A todos vós, Sr João, D. Albina, Maria Inácia, obrigado. E a ti Paulo por teres partilhado comigo o teu espaço e os teus conhecimentos. Ao Eng^o João Torres e ao Eng^o Colaço do Rosário por terem partilhado comigo os seus vastos conhecimentos de viticultura e enologia, quero deixar expressa a minha gratidão

À minha família e aos meus muitos e bons amigos, simplesmente por existirem e me terem aturado nesta travessia solitária...

Os dados apresentados no capítulo VII foram utilizados numa outra tese de doutoramento, com objectivos distintos.

Este trabalho inseriu-se no projecto Caracterização de Vinhos Elementares Alentejanos – PAMAF 6007.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1. Enquadramento do tema

A vitivinicultura representa no nosso país, e em particular na região do Alentejo, uma significativa parcela da agricultura, da transformação e da comercialização de um produto que tem uma origem agrícola, o vinho.

Em 1988 foram reconhecidas pelo Decreto-Lei nº 349/88 cinco zonas vitivinícolas no Alentejo integradas na categoria de Vinho de Qualidade Produzido em Região Determinada (VQPRD). A Portaria nº 943/91 viria a reconhecer e integrar na mesma categoria mais três zonas, existindo hoje em dia oito sub-regiões de origem de vinhos no Alentejo: Portalegre, Borba, Redondo, Reguengos, Vidigueira, Évora, Granja/Amareleja e Moura (Gato *et al.*, 1998).

A vitivinicultura alentejana é alvo, hoje em dia, da maior atenção por parte dos consumidores quer nacionais quer estrangeiros. A comprovar este facto podemos referir o elevado número de artigos sobre os vinhos alentejanos que são publicados em jornais e em revistas da especialidade, inclusive algumas estrangeiras.

I.2. Qualidade *versus* diferenciação

O enorme impacto que os vinhos alentejanos têm junto dos consumidores é fruto de uma cuidada tecnologia de fabrico, tradicional ou inovadora, aliada a uma produção de uvas que assenta fundamentalmente nas castas tradicionalmente cultivadas na região do Alentejo, que goza de condicionalismos edafo-climáticos bastante propícios a esta cultura.

A forte concorrência a que os vinhos alentejanos estão sujeitos, quer por parte dos restantes vinhos de qualidade existentes em Portugal, quer por parte de vinhos importados que chegam ao nosso mercado a preços muito competitivos, terá forçosamente que desencadear medidas por parte dos vitivincultores alentejanos, por forma a proteger o seu produto.

Neste contexto assiste-se já a uma crescente implantação de outras castas, não tradicionalmente cultivadas nesta região, nomeadamente castas de origem francesa, cujos nomes são bem familiares para os consumidores, em particular para os consumidores estrangeiros. Se quisermos reverter este processo e continuar a apostar em vinhos de qualidade com origem em castas tradicionais importa conhecer profundamente cada casta, de forma a poder-se tirar partido das suas características. A obtenção de vinhos com características próprias e diferentes dos demais poderá ser efectivamente uma mais valia para a viticultura do Alentejo.

I.3. Objectivos

Este trabalho tem como principal objectivo a caracterização físico-química de uvas e vinhos elementares das principais castas alentejanas.

Para cumprir este objectivo formulámos duas questões iniciais:

1ª - uma casta tem um perfil físico-químico que lhe é característico?

2ª - este perfil manter-se-á em diferentes condicionalismos edafo-climáticos?

Para tal, de entre as castas recomendadas nos encepamentos da região do Alentejo, escolhemos cinco castas tintas e cinco castas brancas. A escolha recaiu sobre aquelas castas cuja importância é maior, quer pela sua representatividade nos encepamentos das sub-regiões alentejanas, quer pelas características que se lhes reconhecem do ponto de vista vitivinícola. As castas de uva branca escolhidas foram Roupeiro, Arinto, Rabo de Ovelha, Perrum e Antão Vaz, e as castas de uvas tintas foram Trincadeira, Moreto, Aragonez, Castelão e Tinta Caiada.

Para se poderem estudar estas dez castas e verificar quais as características de cada uma delas e as diferenças ou semelhanças que entre elas existem, socorremo-nos de uma vinha implantada em Évora, onde existem as dez castas, num mesmo condicionalismo edafo-climático. Para comprovar, ou não, que a mesma casta em diferentes condicionalismos edafo-climáticos apresenta um mesmo perfil característico, estudámos as duas principais castas presentes nos encepamentos do Alentejo, o Roupeiro e a Trincadeira, em outras sub-regiões vitivinícolas alentejanas: Portalegre, Borba, Redondo, Reguengos e Vidigueira. A exclusão das restantes sub-regiões alentejanas foi uma opção necessária visto não se ter conseguido encontrar vinhas onde realizar o estudo, e não serem estas duas castas predominantes nestas zonas.

Como as características dos vinhos elementares estão directamente relacionadas com as características das uvas que lhe dão origem, optámos por efectuar o nosso estudo quer nas uvas quer nos vinhos. Porém, as características das uvas aquando da vindima estão intimamente relacionadas com a evolução das mesmas ao longo do período de maturação, pelo que determinados parâmetros foram estudados durante a fase final do período de maturação.

Podemos então considerar o estudo dividido em três partes:

- evolução de alguns parâmetros durante a fase final do período de maturação das uvas;
- caracterização físico-química detalhada das uvas à vindima;
- caracterização química dos vinhos elementares obtidos.

Para a caracterização química das uvas e dos vinhos foram estudadas grandes famílias de compostos químicos, que na sua globalidade são os responsáveis pelo aspecto, sabor e aroma quer das uvas quer dos vinhos.

Assim o estudo incidiu em quatro grupos de compostos:

- os ácidos orgânicos;
- os compostos fenólicos;
- os compostos aromáticos;
- os compostos azotados;

Para uma melhor compreensão e facilidade de leitura optámos por uma apresentação do trabalho algo diferente. Depois de um capítulo onde se apresentam as castas em estudo e se caracterizam os ensaios, segue-se um capítulo onde se apresentam e discutem os parâmetros estudados ao longo do período de maturação das uvas. Neste capítulo também se apresentam e discutem as características físico-químicas gerais dos vinhos, a sua composição em ácidos orgânicos e a sua composição em elementos minerais. Os restantes capítulos são dedicados ao estudo das diferentes classes de compostos quer nas uvas à vindima quer nos vinhos. Assim temos um capítulo dedicado a compostos fenólicos, outro dedicado a compostos do aroma, e finalmente, um outro dedicado a compostos azotados. Por fim, apresentamos um capítulo dedicado à análise sensorial efectuada aos vinhos em estudo, e um capítulo final onde se fazem algumas considerações finais ao trabalho aqui apresentado.

Conscientes das limitações do trabalho que aqui apresentamos, esperamos ter contribuído para um conhecimento aprofundado das principais características das uvas e dos vinhos elementares nesta região de Portugal. O doseamento dos compostos químicos aqui estudados não constitui um estudo original, visto vários autores nacionais e estrangeiros terem já efectuado estudos semelhantes em variadíssimas castas. Contudo, muita da informação obtida não estava ainda disponível para as castas tradicionais do Alentejo, motivo bastante para justificar o presente trabalho.

I.4. Bibliografia

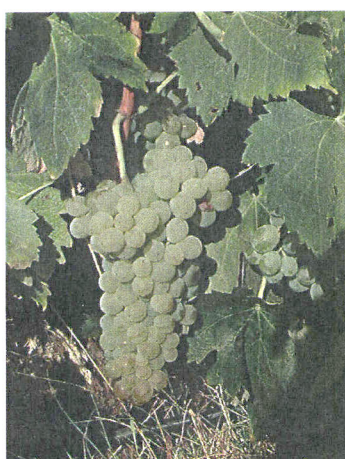
Gato, O; Roque do Vale, M^a C.; Ginó, J.M.; Laureano, T.; Marques, A.J. (1998). Vinhos do Alentejo. Produção, mercado e imagem dos seus vinhos. *4º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*. Vol 2: 363-372 Évora, Portugal.

CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS E DO MATERIAL DE ESTUDO

RESUMO: Este capítulo começa com uma revisão bibliográfica sobre as castas em estudo, e uma breve descrição dos solos e do clima tipo das sub-regiões alentejanas em estudo. Segue-se uma descrição detalhada dos ensaios sob os quais vai incidir todo este trabalho, a calendarização da recolha de amostras e uma descrição das metodologias de amostragem e de vinificação, que nos permitiram obter as amostras, de uvas e de vinhos, cujo estudo será apresentado nos capítulos seguintes.

II.1. Castas brancas

II.1.1. Roupeiro



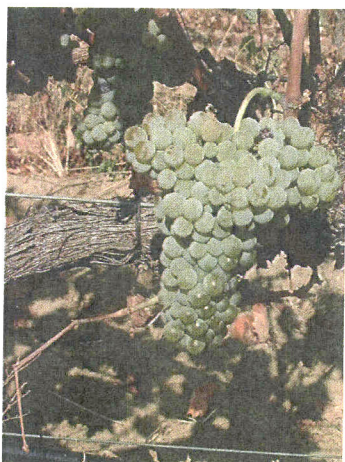
É a principal casta de uva branca em todas as sub-regiões vitícolas do Alentejo. Casta recomendada, constitui hoje uma das principais variedades nos encepamentos desta região demarcada, ocupando uma área de 2043 ha (35,2% do total de castas brancas). É uma casta vigorosa, de produção irregular, de folhagem verde-acinzentada e varas de tonalidade acinzentada (Araújo, 1982). Os cachos são de tamanho pequeno com forma piramidal-alada; os bagos são pequenos, de tamanho uniforme, obovóides, com cor amarelada em pontuado (Roque do Vale *et al.*, 1996). A polpa é suculenta pelo que é relativamente grande o rendimento em mosto (Banza, 1986).

Os vinhos dela obtidos apresentam tons citrinos definidos e um aroma intenso, fino e equilibrado, onde sobressaem notas de frutos tropicais pouco maduros e de citrinos. Ao sabor, os vinhos de Roupeiro mostram algum ácido, com características frutadas e de juventude marcantes, sobretudo enquanto jovens.

II.1.2. Arinto

É uma casta de reconhecido mérito enológico em todo o país. Apesar de não ser inicialmente uma casta dominante nos encepamentos do Alentejo, a sua presença é assinalada na região há já muitos anos, e as suas características enológicas acabaram por motivar a sua actual disseminação por todas as sub-regiões vitivinícolas alentejanas. Tem ainda pouca expressão nos encepamentos das sub-regiões vitivinícolas, embora com tendência para uma expansão significativa. É a terceira casta mais representativa na sub-região vitícola de Évora.

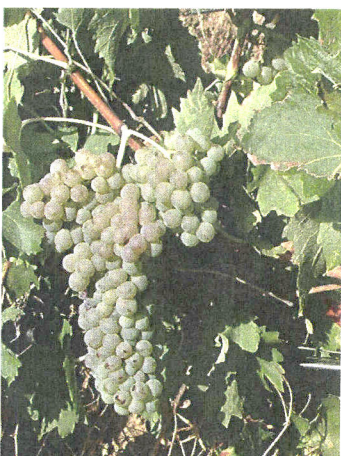
Casta de abrolhamento tardio, possui uma susceptibilidade mediana ao oídio e é resistente ao míldio.



Os cachos são de tamanho médio e apresentam uma forma esganhada com compacidade frouxa. Os bagos são de tamanho pequeno, uniformes, ovados, um pouco translúcidos e de cor amarelada (Roque do Vale *et al.*, 1996).

Os vinhos têm uma cor citrina aberta e aromaticamente possuem duas fases distintas. Quando jovens apresentam notas de alguma fruta citrina e por vezes algum mineral, sendo medianamente intensos. Com o decorrer dos anos desenvolvem aromas de mel e querosene. Na boca são acidulos e mostram notas de fruta, com excelente complexidade. É uma casta que compensa a falta de acidez natural na maioria das castas brancas em cultivo no Alentejo.

II.1.3. Rabo de Ovelha

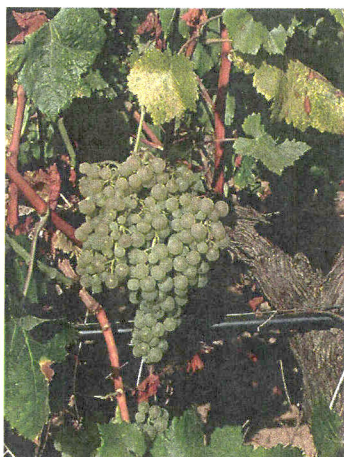


Trata-se de uma casta tradicional do Alentejo, presente em quase todas as sub-regiões vitivinícolas que com uma área de 1329 ha representa 22,9% da superfície total de castas brancas. O Rabo de Ovelha é a segunda casta mais representativa das sub-regiões de Borba, Redondo e Reguengos. As folhas são grandes, com dentes compridos e rectilíneos, com seio peciolar muito aberto. O cacho é de tamanho médio a grande, com forma cilíndrico-cónica, com bagos uniformes e pequenos, arredondados, de bom rendimento em mosto (Banza, 1986). Os bagos são de cor verde ganhando uma

coloração acastanhada no estado de plena maturação (Roque do Vale *et al.*, 1996).

Os vinhos de tons citrinos ligeiros, são medianamente aromáticos. Ao sabor são macios, levemente acidulos com algum frutado.

II.1.4. Perrum



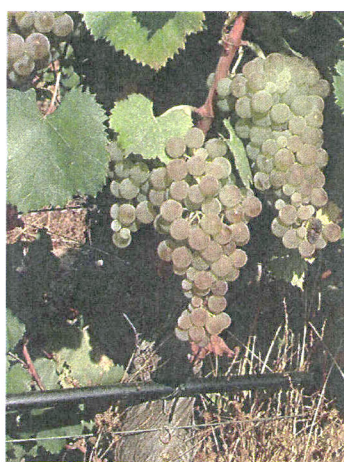
É uma casta muito antiga em todo o Sul da Península Ibérica mantendo a sua presença, apesar de reduzida, em quase todas as sub-regiões vitivinícolas da região. Casta de produção muito irregular, bastante resistente às pragas e doenças mais frequentes no Alentejo, ainda que presente em baixa percentagem nos encepamentos (Roque do Vale *et al.*, 1996). É uma casta polémica, nas palavras destes autores, amada por uns e detestada por outros.

Segundo Araújo (1982), esta variedade é muito vigorosa,

possui um abrolhamento e maturação tardios e caracteriza-se por uma folhagem verde muito brilhante. Apesar de alguma irregularidade produtiva, apresenta excelente adaptação às condições edafo-climáticas do Alentejo e alguma resistência ao míldio e oídio. O cacho é de tamanho médio, o bago é de tamanho médio, não uniforme e de forma arredondada, com a epiderme verde amarelada (Barroso, 1983)

Os vinhos têm uma cor citrina aberta, com um aroma frutado, medianamente intenso, mas persistente. Ao sabor mostram algum acídulo, são estruturados e apresentam um equilíbrio marcado.

II.1.5. Antão Vaz



É uma casta cuja origem é pouco conhecida, mas que se encontra referenciada unicamente na região do Alentejo. Apreciada e reconhecida pela maioria dos técnicos e enólogos, é hoje, pelas suas características qualitativas presença em todas as sub-regiões alentejanas.

No Alentejo a tendência de instalação da casta é para aumentar, sendo uma das castas mais importantes nos encepamentos das sub-regiões vitícolas de Vidigueira e Évora. Tem a particularidade de apresentar alguma resistência à seca, pelo que se encontra bem adaptada às condições edafo-climáticas da região (Roque do Vale *et al.*, 1996). Os cachos são de tamanho médio, de forma cilíndrico-cónica e de maturação uniforme. Os bagos são geralmente muito pequenos, de tamanho uniforme e forma troncovóide, com polpa suculenta (Banza, 1986). Os bagos podem apresentar uma coloração amarela-rosada na face exposta ao sol (Araújo, 1982), (Barroso, 1983).

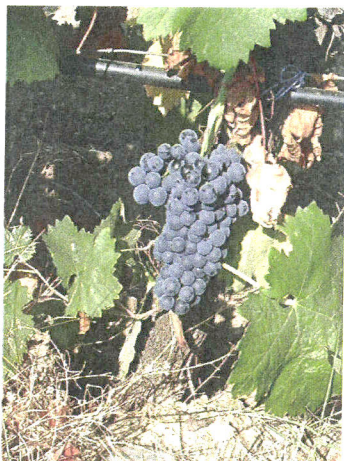
Os vinhos varietais de Antão-Vaz, possuem uma cor citrina e um aroma de intensidade média, mas de grande finura e complexidade, onde sobressaem notas de frutos tropicais maduros. Na boca, os vinhos são macios, ligeiramente acídulos e estruturados, mantendo a fineza e o frutado referidos ao aroma. O final é persistente e harmonioso. É uma casta de elevado potencial qualitativo.

II.2. Castas tintas

II.2.1. Trincadeira

A Trincadeira é uma das mais antigas e tradicionais castas do Alentejo, com uma excelente adaptação às condições edafo-climáticas, confirmada pelos 2208 ha (28,7% do total de castas tintas) instalados na região. Ocupa lugar de destaque nos encepamentos das sub-

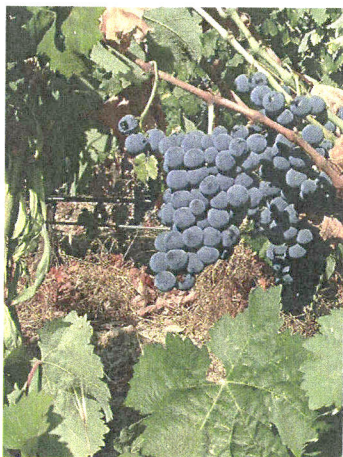
regiões de Portalegre, Borba, Redondo, Reguengos e Évora, marcando de forma positiva os vinhos onde predomina (Roque do Vale *et al.*, 1996).



O abrolhamento ocorre na 2ª quinzena de Março, mas a maturação é bastante precoce, e possui um período óptimo de colheita, de curta duração. Os cachos são grandes, cónicos e alados com bagos arredondados, pequenos, de cor preto-azulado e com pruína forte. É actualmente reconhecida como uma das principais castas do Alentejo.

Os vinhos elementares desta casta possuem uma cor granada intensa, quando jovens e no aroma são perceptíveis notas de alguma passa de ameixa. Predomina um aroma herbáceo associado a especiarias e alguma pimenta. Com a evolução desenvolve aromas de compotas e uma enorme complexidade e finura (Gato *et al.*, 2001). Na boca os vinhos de Trincadeira são macios, com algum acidulo, mostrando notas muito semelhantes ao aroma. De forma elementar ou em lote, contribui decisivamente para a qualidade e tipicidade dos vinhos Alentejanos.

II.2.2. Moreto



A casta Moreto é ainda uma das principais castas dos encepamentos tintos do Alentejo, apesar de se notar uma tendência para baixar a sua representatividade, nomeadamente nas sub-regiões vitícolas de Granja/Amareleja (onde ocupa posição de destaque), Borba, Redondo e Reguengos (Roque do Vale *et al.*, 1996).

Casta produtiva, de maturação tardia, com baixos teores de açúcares, pelo que é geralmente a última casta a ser vindimada. As uvas entram normalmente em lote com outras castas não sendo usual a vinificação estreme. Apresenta cachos de pequeno tamanho, com uma forma piramidal alada e compactos. Os bagos, uniformes, são pequenos e arredondados, de cor negra azulada, (Banza, 1986).

Esta variedade está presente em muitos dos lotes de vinho alentejano e possui um aroma não muito intenso, com alguma complexidade onde sobressaem notas de frutos vermelhos. Permite colocar vinhos do ano rapidamente no mercado, com juventude, macios e com longevidade limitada.

II.2.3. Castelão

Disseminada por todo o sul do país esta variedade tem no Alentejo uma expressão quantitativa bastante importante, ocupa uma área de 2078 ha (cerca de 27,0% do encepamento tinto), sendo a casta mais importante em todas as sub-regiões vitícolas, à excepção da Granja/Amareleja, onde ocupa o segundo lugar. Nas condições do Alentejo



resiste bem ao míldio e medianamente ao oídio (Roque do Vale *et al.*, 1996), sendo muito susceptível ao desavinho e bagoinha.

Os cachos são muito pequenos, de forma piramidal alada e compacidade média. Os bagos são pequenos, de tamanho variável, pruína forte, cor preta azulada e de polpa não corada e succulenta (Banza, 1986).

Os vinhos elementares de Castelão têm tons granada e possuem um aroma intenso e frutado, onde se destacam notas de groselha e frutos silvestres. Com a evolução surgem notas de compota e nalguns casos um carácter de caça (Gato *et al.*, 2001).

Na boca são vinhos macios, com algum ácido, equilíbrio e persistência. Podem ser consumidos normalmente cedo, altura em que apresentam um maior potencial qualitativo.

II.2.4. Aragonez



O Aragonez é uma casta tradicional dos encepamentos Alentejanos, cuja presença tem sofrido alterações significativas ao longo dos anos (Roque do Vale *et al.*, 1996). Considerada casta melhoradora dos encepamentos do Alentejo, aparece com maior predominância nas sub-regiões vitícolas de Portalegre e Évora.

Os cachos são de tamanho médio, forma cilíndrico-cónica, com bagos pequenos, ligeiramente achatados, de tamanho uniforme, de cor negro-azul e intensidade média de pruína (Banza, 1986).

Os vinhos dela obtidos são bem providos de matéria corante e aromáticamente intensos e complexos. Desenvolvem inicialmente aromas de ameixas e frutos silvestres, que se complexam com a evolução (Gato *et al.*, 2001). Macios ao sabor, os vinhos elementares de Aragonez são estruturados, taninosos e bastante complexos. Apresentam grandes qualidades organolépticas, que contribuem para a grande valorização actual da variedade.

II.2.5. Tinta Caiada

Nos anos 70, esta casta tinta estava pouco disseminada no Alentejo, atingindo uma fraca expressão nos encepamentos. Tendo em conta as suas características qualitativas, encontra-se hoje em dia, em expansão ao longo de toda a região, nomeadamente nas sub-regiões de Reguengos e Évora, sendo nesta última região uma das castas recomendadas (Roque do Vale *et al.*, 1996).



Casta de abrolhamento medianamente precoce, tem uma maturação precoce, o que a leva a ser vindimada, muitas vezes, em situações de alguma sobrematuração, situação que alguns enólogos consideram ideal para potencializar as suas qualidades.

Os cachos são de tamanho médio, com uma forma cilíndrico-cónico e muito compactos. Os bagos são pequenos, uniformes e arredondados e com polpa pouco suculenta (Banza, 1986).

Os vinhos são de cor granada, não muito profunda desde que a vindima seja realizada na altura correcta, têm aromas intensos finos e equilibrados, onde sobressaem notas de passa de ameixa e frutos silvestres. Na boca são macios e simultaneamente delicados, reproduzindo as notas aromáticas já referidas, com um final harmonioso.

II.3. O clima e os solos

Cada uma das sub-regiões considerada tem um tipo de solo predominante, que a seguir se indica, segundo a nomenclatura da classificação portuguesa (Cardoso, 1965).

- Portalegre - Pm e Px
- Borba - Vc e Vcc
- Redondo - Px
- Reguengos - Pm
- Vidigueira - Pv
- Évora - Pmg e Pm

Os solos Pm, Px e Pmg são solos mediterrâneos pardos de materiais não calcários. Os solos Pm são para-barros derivados de diuritos ou quartzo diuritos ou rochas microfaneríticas ou cristalofílicas afins. Os solos Px e Pmg são solos normais, os primeiros derivados de xistos ou grauvaques e os segundos derivados de quartzo diuritos.

Os solos Vc são solos calcários vermelhos dos climas sub-húmidos e semi-áridos, normais, derivados de calcários.

Os solos Vcc são solos mediterrâneos vermelhos ou amarelos de material calcário, normais, derivados de calcários cristalinos ou mármore ou rochas cristalofílicas cálcio-argilosas.

As vinhas escolhidas para este estudo encontravam-se localizadas, em solos representativos da respectiva região. Do conjunto de factores que determinam um condicionalismo edafo-climático específico, o tipo de solo é, de uma forma geral, o factor que menos afecta significativamente a qualidade das uvas e dos vinhos (Rankine *et al.*, 1971) ou que menos se encontra correlacionado com as características dos vinhos (Morlat *et al.*, 1983). A explicação encontra-se no facto da influência exercida pelo solo se manifestar maioritariamente de uma forma indirecta através de factores como a capacidade de retenção da água e do calor, ou da acumulação e extracção de nutrientes.

O clima da região do Alentejo pode caracterizar-se, de forma sumária, como sendo, fundamentalmente, um clima mediterrâneo com influência continental sobre o centro e o sul. É um clima temperado com um Verão quente e seco e um Inverno de temperaturas moderadas e precipitação concentrada na estação fria.

Em relação ao clima, entendendo-se neste caso concreto a pluviosidade e a temperatura, para além das diferenças entre os vários anos em estudo, também existiram diferenças entre as várias sub-regiões estudadas. Assim, optou-se por apresentar os gráficos termo-pluviométricos das regiões onde se situavam as vinhas, para melhor se visualizarem estas diferenças. Nas figuras 2.1 a 2.6 encontram-se os gráficos termo-pluviométricos para os anos de 1997, 1998 e 1999 de cada uma das diferentes seis sub-regiões, cujos dados foram obtidos nas estações climáticas localizadas o mais perto possível do local dos ensaios, nomeadamente:

Évora - Estação climática de Évora-Currais

Reguengos - Estação climática de Reguengos (ICAM – EU)

Vidigueira - Posto Meteorológico Quinta de Santa Maria

Redondo - Posto Meteorológico de Redondo

Borba - Posto Meteorológico de Rio de Moínhos

Portalegre - Posto Meteorológico de Portalegre

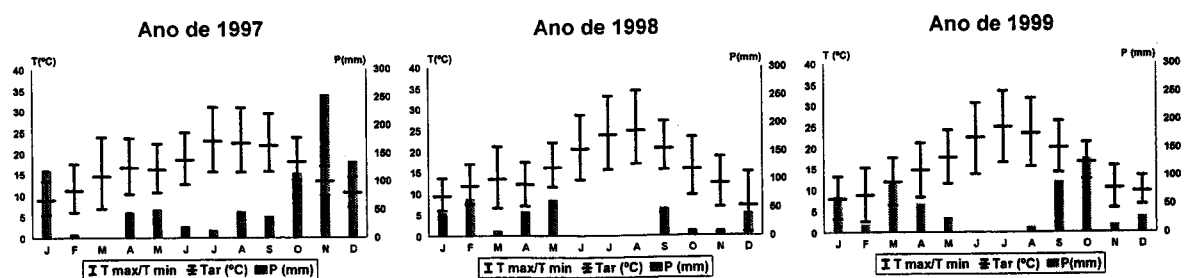


Figura 2.1 – Gráficos termopluviométricos da região de Évora

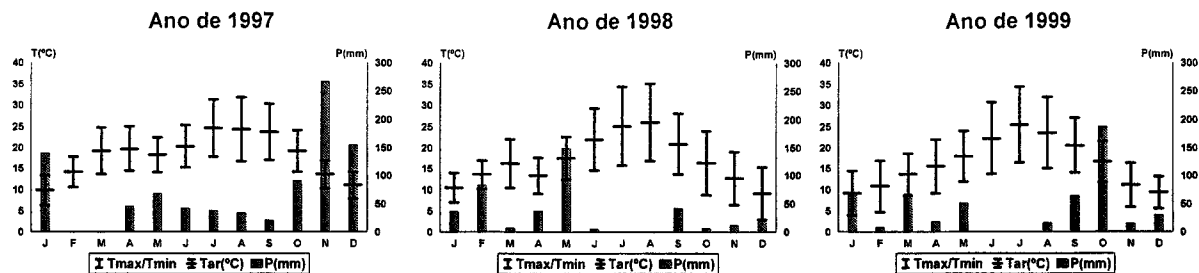


Figura 2.2 – Gráficos termopluiométricos da região de Redondo

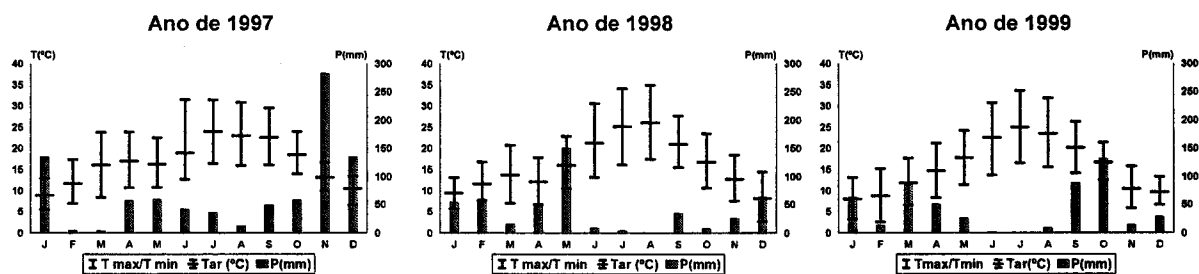


Figura 2.3 – Gráficos termopluiométricos da região de Reguengos

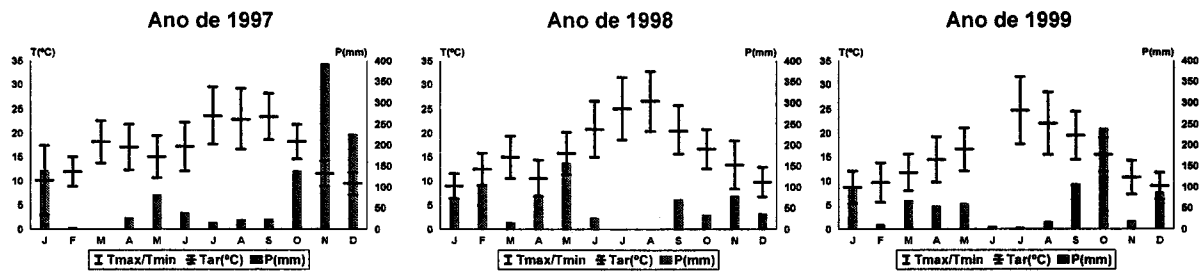


Figura 2.4 - Gráficos termopluiométricos da região de Portalegre

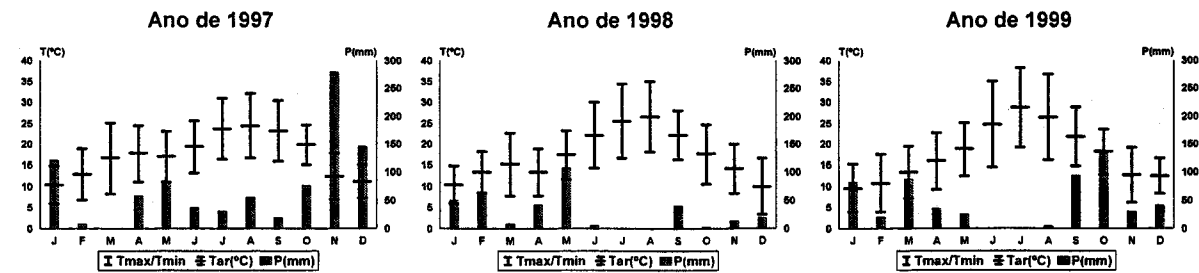


Figura 2.5 - Gráficos termopluiométricos da região da Vidigueira

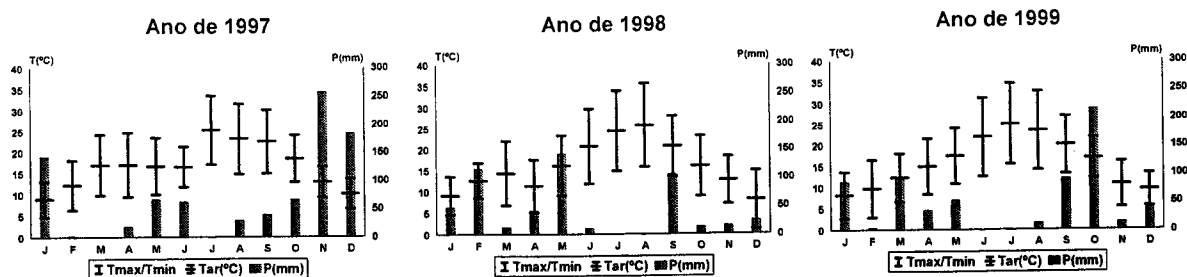


Figura 2.6 - Gráficos termopluiométricos da região de Borba

II.4. Descrição dos ensaios

Os critérios que nos levaram à escolha das vinhas para este estudo foram vários: para além da disponibilidade do agricultor, tentou-se escolher vinhas com o menor número de factores de variação. Assim, escolhemos vinhas mais ou menos com a mesma idade, com o mesmo tipo de porta-enxerto (R99), e em solos típicos da região. O porta-enxerto R99 (99 Richter) tem um ciclo vegetativo médio, muito boa afinidade com a *V. Vinifera*, grande vigor, boa resistência aos nemátodos e média tolerância à seca (Pongrácz, 1983).

Nos anos a que este estudo se refere as vinhas não eram regadas. A adubação da vinha em Évora, relativa ao ensaio 1, foi idêntica para todas as castas. Já em relação às restantes vinhas espalhadas pelo Alentejo e objecto do ensaio 2, não temos informação relativa à sua adubação, sendo porém lícito supor que seja diferente.

II.4.1. Ensaio 1 – estudo de diversas castas numa vinha em Évora

Para este ensaio foi escolhida uma vinha da Fundação Eugénio de Almeida conhecida como Herdade de Pinheiros, com as seguintes características:

- **Vinha de Évora** – a vinha foi enxertada em 1986, com um compasso de 2,50m (entrelinha) por 1,20m (linha) sobre porta-enxerto R99. O solo predominante é Pmg, a orientação é este-oeste e a condução é em cordão horizontal duplo Royat.

II.4.2. Ensaio 2 – estudo de duas castas em diferentes sub-regiões do Alentejo

Para este ensaio foram escolhidas as castas Roupeiro e Trincadeira em vinhas localizadas nas sub-regiões de Portalegre, Borba, Reguengos Redondo e Vidigueira, para além da já referida vinha em Évora, das quais se salientam algumas características:

- **Vinha de Portalegre** - implantada em 1987, com compasso de 2.70m (entrelinha) por 1.20m (linha), sobre porta-enxerto R99. Tem exposição N-S. O tipo de poda é em cordão bilateral. É uma vinha de encosta.

- **Vinha de Borba** – a vinha foi implantada em 1992, sobre porta-enxerto R99 com compasso um de 2.70 (entrelinha) por 1.10m (linha). Tem exposição NW – SW. A poda é em cordão bilateral.
- **Vinha de Reguengos** - a vinha foi instalada em 1991, num solo Pmg. O porta-enxerto utilizado foi o R99. É uma vinha baixa, estreme, com condução Guyot, uma exposição N-S e um compasso de 2,8m (entrelinha) por 1,2m (linha).
- **Vinha de Redondo** - a vinha foi instalada em 1990, em solos Pm e Pmg, com porta-enxerto R99. A exposição é E-W. Trata-se de uma vinha baixa, estreme, com condução Guyot e possui um compasso de 1,2m (linha) por 2,8m (entrelinha).
- **Vinha da Vidigueira** – a vinha foi instalada em 1990, com porta-enxerto R99. Trata-se de uma vinha em forma baixa, aramada, conduzida em cordão bilateral e possui um compasso de 2,8m (entrelinha) por 1,2m (linha).

II.5. Calendário e metodologia da colheita de amostras

Em cada recolha de amostras, que decorreu semanalmente desde a fase de 50% de pintor até se efectuar a vindima, foram colhidos bagos segundo o método proposto por Carbonneau (1991), que foram acondicionados em arcas térmicas. Uma vez no laboratório, parte das uvas foi imediatamente analisada, uma parte foi congelada para posteriores análises, e ainda uma terceira parte foi preparada e os extractos obtidos congelados também para posteriores análises.

À vindima foram colhidas duas caixas de 50Kg de cada casta em estudo e elaborados os respectivos vinhos.

O calendário da recolha das amostras encontra-se esquematizado nos quadros 2.1 e 2.2. A data da vindima coincide com a última data indicada.

Quadro 2.1 – Calendário da recolha de amostras das diferentes castas de Évora - Ensaio 1

| | Castas Brancas | | | | | Castas Tintas | | | | |
|---|----------------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| | R | AV | Pr | A | RO | T | C | Az | TC | M |
| | 14/7 | 14/7 | 14/7 | 14/7 | 14/7 | 14/7 | 14/7 | 14/7 | 14/7 | 14/7 |
| 1 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 |
| | 28/7 | 28/7 | 28/7 | 28/7 | 28/7 | 28/7 | 28/7 | 28/7 | 28/7 | 28/7 |
| 9 | 4/8 | 4/8 | 4/8 | 4/8 | 4/8 | 4/8 | 4/8 | 4/8 | 4/8 | 4/8 |
| | 11/8 | 11/8 | 11/8 | 11/8 | 11/8 | 11/8 | 11/8 | 11/8 | 11/8 | 11/8 |
| 9 | 18/11 | 18/11 | 18/11 | 18/11 | 18/11 | 18/11 | 18/11 | 18/11 | 18/11 | 18/11 |
| 7 | 26/8 ✕ | 26/8 ✕ | 26/8 | 26/8 | 26/8 ✕ | 26/8 ✕ | 26/8 ✕ | 26/8 ✕ | 26/8 | 26/8 |
| | | | 1/9 | 1/9 | | | | | 1/9 | 1/9 |
| | | | 8/9 | 8/9 | | | | | 8/9 | 8/9 |
| | | | 11/9 ✕ | 11/9 ✕ | | | | | 11/9 ✕ | 11/9 ✕ |
| | 3/8 | 3/8 | | | | 3/8 | 3/8 | 3/8 | | |
| 1 | 10/8 | 10/8 | 10/8 | 10/8 | 10/8 | 10/8 | 10/8 | 10/8 | 10/8 | 10/8 |
| | 17/8 | 17/8 | 17/8 | 17/8 | 17/8 | 17/8 | 17/8 | 17/8 | 17/8 | 17/8 |
| 9 | 24/8 | 24/8 | 24/8 | 24/8 | 24/8 | 24/8 | 24/8 | 24/8 | 24/8 | 24/8 |
| 9 | 27/8 ✕ | 31/8 | 31/8 | 31/8 | 31/8 | 31/8 ✕ | 31/8 | 31/8 ✕ | 31/8 ✕ | 31/8 |
| 9 | | 3/9 ✕ | 7/9 | 7/9 | 27/8 ✕ | | 7/9 | | | 7/9 |
| 8 | | | 14/9 | 14/9 ✕ | | | 14/9 ✕ | | | 14/9 |
| | | | 21/9 ✕ | | | | | | | 21/9 |
| | | | | | | | | | | 30/9 ✕ |
| | 27/7 | 27/7 | | | | 27/7 | 27/7 | 27/7 | | |
| 1 | 4/8 | 3/8 | 3/8 | | 3/8 | 2/8 | 2/8 | 2/8 | 3/8 | |
| | 9/8 | 9/8 | 9/8 | 9/8 | 9/8 | 9/8 | 10/8 | 10/8 | 10/8 | 10/8 |
| 9 | 16/8 | 16/8 | 16/8 | 16/8 | 16/8 | 16/8 | 16/8 | 16/8 | 16/8 | 16/8 |
| | 23/8 | 23/8 | 23/8 | 23/8 | 23/8 | 23/8 | 23/8 | 23/8 | 23/8 | 23/8 |
| 9 | 30/8 ✕ | 30/8 | 30/8 | 30/8 | 30/8 | 30/8 ✕ | 30/8 | 30/8 ✕ | 30/8 | 30/8 |
| | | 6/9 | 6/9 | 6/9 | 6/9 | | 6/9 | | 6/9 | 6/9 |
| 9 | | 13/9 ✕ | 13/9 | 13/9 ✕ | 13/9 ✕ | | 13/9 ✕ | | 13/9 | 13/9 |
| | | | 23/9 ✕ | | | | | | 15/9 ✕ | 23/9 ✕ |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo-de-Ovelha;
 T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonéz; TC – Tinta Caiada; M – Moreto;
 ✕ - vindima;

Quadro 2.2 – Calendário da recolha de amostras nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| | | Roupeiro | | | | | Trincadeira | | | | | |
|---|--------|----------|--------|--------|--------|--------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | E | P | B | Rd | Rg | V | E | P | B | Rd | Rg | V |
| | 14/7 | | | 14/7 | 14/7 | | 14/7 | | | 14/7 | 14/7 | |
| 1 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 | 21/7 |
| 9 | 28/7 | 29/7 | 29/7 | 29/7 | 29/7 | 29/7 | 28/7 | 29/7 | 29/7 | 29/7 | 29/7 | 29/7 |
| 9 | 4/8 | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 4/8 | 4/8 | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 4/8 |
| 9 | 11/8 | 12/8 | 12/8 | 12/8 | 12/8 | 11/8 | 11/8 | 12/8 | 12/8 | 12/8 | 12/8 | 11/8 |
| 7 | 18/11 | 19/8 ✕ | 19/8 | 19/8 | 19/8 | 18/8 | 18/11 | 19/8 ✕ | 19/8 | 19/8 | 19/8 | 18/8 |
| | 26/8 ✕ | | 26/8 ✕ | 26/8 ✕ | 26/8 ✕ | 27/8 ✕ | 26/8 ✕ | | 26/8 ✕ | 26/8 ✕ | 26/8 ✕ | 27/8 ✕ |
| | 3/8 | 5/8 | | 5/8 | 5/8 | 4/8 | 3/8 | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 4/8 |
| 1 | 10/8 | 12/8 | | 11/8 | 11/8 | 12/8 | 10/8 | 12/8 | 12/8 | 11/8 | 11/8 | 12/8 |
| | 17/8 | 19/8 | | 18/8 | 18/8 | 19/8 | 17/8 | 19/8 | 19/8 | 18/8 | 18/8 | 19/8 |
| 9 | 24/8 | 26/8 ✕ | 26/8 | 25/8 | 25/8 | 26/8 | 24/8 | 26/8 ✕ | 26/8 | 25/8 | 25/8 | 26/8 |
| 9 | 27/8 ✕ | | 1/9 | 27/8 ✕ | 1/9 | 31/8 ✕ | 31/8 ✕ | | 1/9 | 1/9 | 1/9 | 31/8 ✕ |
| | | | 7/9 | | 3/9 ✕ | | | | 7/9 ✕ | 7/9 ✕ | 7/9 ✕ | |
| 8 | | | 15/9 | | | | | | | | | |
| | | | 21/9 ✕ | | | | | | | | | |
| | 27/7 | 29/7 | 29/7 | 29/7 | 29/7 | 30/7 | 27/7 | 29/7 | 29/7 | 29/7 | 29/7 | 30/7 |
| | 4/8 | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 3/8 | 2/8 | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 3/8 |
| 1 | 9/8 | 12/8 | 12/8 | 12/8 | 12/8 | 10/8 | 9/8 | 12/8 | 12/8 | 12/8 | 12/8 | 10/8 |
| 9 | 16/8 | 19/8 | 19/8 | 19/8 | 19/8 | 17/8 | 16/8 | 19/8 | 19/8 | 19/8 | 19/8 | 17/8 |
| 9 | 23/8 | 26/8 | 26/8 | 26/8 | 26/8 ✕ | 24/8 | 23/8 | 26/8 | 26/8 | 26/8 | 26/8 | 24/8 |
| | 30/8 ✕ | 31/8 ✕ | 2/9 | 31/8 ✕ | | 30/8 | 30/8 ✕ | 31/8 ✕ | 2/9 | 31/8 ✕ | 1/9 ✕ | 30/8 |
| 9 | | | 7/9 | | | 2/9 ✕ | | | 7/9 | | | 6/9 ✕ |
| | | | 15/9 ✕ | | | | | | 15/9 ✕ | | | |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V – Vidigueira;
✕ - vindima

II.6. Tecnologias de vinificação

II.6.1. Vinificação em brancos

Na microvinificação das castas brancas pratica-se a técnica designada de bica aberta. As uvas depois de colhidas são transportadas em recipientes de capacidade reduzida, para evitar macerações, convenientemente limpas e sem riscos de contaminação. Após o esmagamento, desengace e prensagem, o mosto coloca-se em garrações de vidro de capacidade adequada, desinfetando-se com uma solução sulfurosa a 15% numa dose de 100mg de SO₂/dm³. Os garrações são deixados de um dia para o outro para que se efectue a defecação, após o que se retira o mosto pré-limpo, permanecendo no sedimento as substâncias indesejáveis. Esta operação permite a obtenção de um vinho mais limpo e com um sabor mais fino.

O mosto limpo é tratado com bentonite numa dose de $0,5\text{g}/\text{dm}^3$, para que durante a fermentação ocorra a eliminação das moléculas proteicas responsáveis pelo aparecimento de turvações tardias.

Adiciona-se cerca de 2% (v/v) de uma levedura seleccionada a partir de castas nobres regionais, a levedura ME que é uma associação de *Sacharomyces cerevisiae*, *Sacharomyces uvarum* e *Sacharomyces chevalier*. Os recipientes são fechados com rolhas que sustentam sifões de fermentação, para evitar oxidações e permitir a saída de CO_2 , e são mantidos a $\pm 17^\circ\text{C}$ durante cerca de 3 semanas até o teor em açúcar do vinho rondar 1 a $3\text{g}/\text{dm}^3$.

Depois da fermentação e da sedimentação das leveduras, o vinho é trasfegado, recebe novo tratamento com SO_2 (entre 40 a $50\text{mg}/\text{dm}^3$) e permanece em garrações cerca de três meses, ao longo dos quais são vigiados os teores de sulfuroso. Depois o vinho é estabilizado pelo frio, filtrado e engarrafado.

II.6.2. Vinificação em tintos

Na microvinificação de castas tintas utiliza-se a técnica tradicional de curtimenta. Tal como para as castas brancas, as uvas devem ser sujeitas a cuidados extremos para evitar macerações precoces.

Após o esmagamento e desengace, o mosto é desinfectado com 150mg de SO_2/dm^3 utilizando uma solução sulfurosa. A fermentação decorre em microvinificadores de aço inox de 50L de capacidade, com sistema de calcamento da manta. A densidade do mosto ao longo da fermentação é seguida para determinar o momento do envasilhamento (menos de 1000 no mostímetro). Faz-se então a separação das partes sólidas por prensagem, e o envasilhamento em garrações de 20L. A pesquisa da fermentação maloláctica vai sendo feita ao longo deste período com recurso a cromatografia de papel. Quando se dá a fermentação maloláctica faz-se uma desinfecção com cerca de 50mg de SO_2/dm^3 . Os vinhos são ainda trasfegados duas vezes e permanecem em amadurecimento alguns meses, sendo controlado o teor em sulfuroso. Quando o vinho está terminado, é estabilizado pelo frio, filtrado e engarrafado.

II.7. Bibliografia

- Araújo, J. (1982). Contributo para a caracterização ampelográfica das castas de vinho cultivadas no Alentejo. Tese de Doutoramento, Universidade de Évora
- Barroso, J.M.M (1983). Caracterização ampelográfica de algumas castas de videira da região do Alentejo segundo o método normalizado U.P.O.V. Relatório de estágio do curso de Engenharia Agrícola. Universidade de Évora
- Banza, J. (1986). Catálogo das Castas. Região do Alentejo. Ministério da Agricultura, Pescas e Alimentação. Instituto de Gestão e Estruturação Fundiária. Direcção Regional da Agricultura do Alentejo.

- Carbonneau, A. (1991). Observations sur vigne: codification des données agronomiques. *Riv. Vit. Enol.*, 4:37-45
- Gato, O.; Ricardo da Silva, J.; Laureano, O. (2001). Perfil sensorial dos principais vinhos tintos monovarietais do Alentejo. *5º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*. Évora. Vol. 2, p.221-230.
- Cardoso, J.V.J.C. (1965). Os solos de Portugal: sua classificação, localização e génese. I. A sul do Rio Tejo. Secretaria de Estado da Agricultura. Direcção geral dos serviços Agrícolas. Lisboa.
- Jackson, R.S. (1993). *Wine Science Principles and Applications*. Academic Press, Inc. San Diego, USA
- Morlat, R.; Asselin, C.; Pages, P.; Leon, H. ; Robichet, J. ; Remoue, M. ; Sallète, J. ; Caille, M. (1983). Caractérisation intégrée de quelques terroirs du val de Loire influence sur le qualité des vins. *Connaiss. Vinge Vin*, 17:219-246.
- Pongrácz, D.P. (1983). Rootstocks for grape-vines. David Philip, Cape Town, South Africa (cit. Jackson, 1993)
- Rankine, B.C.; Fornachon, J.C.M.; Boehm, E.W.; Cellier, K.M. (1971). Influence of grape variety, climate and soil on grape composition and on the composition and quality of table wines. *Vitis* 10:33-50.
- Roque do Vale, C.; Madeira, J.; Cardoso, A.H. (1996). *Enciclopédia dos Vinhos de Portugal. Volume 3 - Os Vinhos do Alentejo*. Chaves Ferreira, Publicações AS, Lisboa.

CAPÍTULO III - EVOLUÇÃO DURANTE A MATURAÇÃO DAS UVAS E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS UVAS E DOS VINHOS

RESUMO: Apresentam-se as curvas representativas da evolução do peso e do volume dos bagos, do teor alcoólico provável e da acidez total dos mostos em amostras recolhidas semanalmente durante um determinado período da maturação das uvas nos três anos em estudo. Apresentam-se as curvas de evolução das antocianinas e fenóis totais das películas das castas tintas nos anos de 1997 e 1998 e as curvas de evolução dos ácidos málico e tartárico dos mostos das uvas de 1998 e 1999. Caracterizam-se sumariamente os mostos que serviram de base às microvinificações e os vinhos delas resultantes, onde para além dos parâmetros referidos se apresenta a composição em elementos minerais.

III.1. Introdução

Durante o período de desenvolvimento dos bagos estes sofrem um conjunto de alterações fisiológicas e bioquímicas que originam as características desejáveis para a elaboração de vinhos.

As principais alterações que ocorrem no fruto até à maturação são um aumento do tamanho e do peso do bago, um aumento do pH e do teor em açúcares e uma diminuição da acidez total. Paralelamente outros grupos de compostos sofrem variações, nomeadamente as substâncias azotadas, os compostos aromáticos e os compostos fenólicos.

Os compostos fenólicos são sintetizados nas células, sofrem degradações e polimerizações, e por isso as suas proporções numa determinada fase da maturação das uvas são resultantes do balanço existente entre esses fenómenos (Cáceres *et al.*, 1990). A riqueza antociânica e polifenólica de uma determinada casta é largamente dependente das condições climáticas sob as quais se processa o desenvolvimento das uvas, visto estas afectarem todos os processos fisiológicos da vinha (Gigliotti e Bucelli, 1994)

Durante a maturação das uvas, os compostos fenólicos aumentam numa primeira fase, depois o seu teor estabiliza e finalmente sofre um decréscimo. Paralelamente observa-se uma diminuição da adstringência do fruto (Ribéreau-Gayon e Glories 1990). Assim, em estudos efectuados em várias castas, Roson e Moutounet (1992) constataram que os teores em antocianinas e taninos das películas dos bagos aumentam até atingir um máximo um pouco antes da plena maturação. Já em 1988 Darné havia chegado ao mesmo resultado em estudos efectuados sobre as diferentes antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon ao longo da maturação.

Também os ácidos orgânicos sofrem um aumento durante o desenvolvimento do fruto, para depois os seus teores diminuírem com a maturação das uvas (Lamikanra *et al.*, 1995). Os ácidos tartárico e málico representam cerca de 90% do total de ácidos orgânicos do fruto.

A composição acídica das uvas e a sua evolução durante o período de maturação dos bagos dependem das características próprias das diferentes castas e das condições edafoclimáticas, que afectam directamente a combustão respiratória (Amerine, 1964).

III.1.1. Principais ácidos orgânicos nos mostos e nos vinhos

A origem dos diversos ácidos nos vinhos é muito diversa. Eles provêm das uvas, da actividade de vários microorganismos (leveduras, bactérias lácticas, bactérias acéticas), de processos químicos naturais verificados durante a evolução dos mostos e dos vinhos e ainda, de diversas formas tecnológicas, nomeadamente as correcções ácidas que se podem efectuar (Curvelo-Garcia, 1988).

Os principais ácidos orgânicos fixos encontrados nos vinhos são: o ácido L(+) tartárico, o ácido L(+) málico e o ácido cítrico, todos provenientes da uva, o ácido succínico e o ácido láctico (L(+) e D(-)), provenientes da acção de leveduras e bactérias.

O ácido L(+) tartárico é específico das uvas e é o ácido mais importante dos vinhos, sendo o que se encontra em maiores teores. É um ácido forte, com características químicas que influenciam os valores de pH e acidez total dos vinhos, e características organolépticas que conferem, para além do gosto ácido, uma certa dureza, por vezes até adstringência (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1976). Os teores deste ácido nos vinhos são inferiores aos dos mostos, pela precipitação de tartaratos durante os processos de vinificação. Teores mais elevados de ácido tartárico nos vinhos podem ser de origem exógena.

O ácido L(+) málico, característico de muitos frutos, apresenta um gosto ácido puro. As fermentações alcoólica e maloláctica são em grande parte responsáveis pelo desaparecimento deste ácido do mosto até ao vinho acabado. Também o ácido cítrico é característico de vários frutos, e nos vinhos para além de complexar os iões Fe^{3+} confere-lhes um gosto ácido puro fresco. Algumas bactérias lácticas têm a capacidade de o degradar, originando ácido acético. Pode ainda ter uma origem exógena.

O ácido láctico tem a sua origem na fermentação alcoólica, o isómero D(-), e na fermentação maloláctica, o isómero L(+). É um ácido estável e organolepticamente o isómero L(+) é pouco ácido, um pouco acre, o que suaviza os vinhos que fazem a fermentação maloláctica.

O ácido succínico, proveniente da fermentação alcoólica é um ácido que confere aos vinhos um gosto ácido intenso associado a amargo e salgado.

Para além destes ácidos encontram-se outros, que por existirem com teores normalmente muito baixos não dão origem a assinalável contributo para as características ácidas dos vinhos. Kliewer (1966) identificou os seguintes ácidos: cis-aconítico, oxálico, fumárico, glutárico, α -cetoglutárico, glicólico, glioxílico, pirúvico, oxaloacético, galacturónico, shiquímico, clorogénico e cafeico. Segundo Cabanis (1998) em uvas sãs ainda se podem encontrar os ácidos D(-) málico e L(+) ascórbico.

III.1.2. Evolução dos ácidos orgânicos na maturação das uvas

Ao longo da maturação das uvas, os diferentes ácidos orgânicos evoluem de maneira distinta, evolução essa que é influenciada por inúmeros factores. Cada um deles tem um comportamento próprio ao longo da maturação, que irá afectar em parte a composição do vinho e a sua qualidade.

Nas uvas encontram-se ácidos minerais e orgânicos. Os ácidos minerais aparecem sob a forma de sais, por exemplo do ácido clorídrico, sulfúrico ou fosfórico (Curvelo-Garcia, 1988). Os ácidos orgânicos mais importantes nas uvas são o ácido L(+) tartárico e o ácido L(+) málico, e em menor abundância o ácido cítrico. A diminuição da acidez que se verifica no decurso da maturação, tem, segundo Ribéreau – Gayon e Peynaud (1969) três causas: um efeito de diluição por aumento do volume do bago, uma neutralização dos ácidos, e finalmente, fenómenos de combustão respiratória associados ao ciclo dos ácidos tricarbóxicos.

Após a fase de pintor, os teores dos dois principais ácidos das uvas começam a diminuir progressivamente, mais o ácido málico que o ácido tartárico. Este último provém da cisão das hexoses ao nível das ligações dos carbonos C4 e C5. É sobretudo formado nos órgãos em crescimento, mas também é sintetizado nas uvas verdes onde raramente supre as necessidades energéticas do bago. Já o ácido málico é sintetizado no decurso da combustão dos açúcares nos tecidos com clorofila e é um importante vector de energia. É por ser pouco estável que será catabolizado durante a maturação (Cabanis, 1998).

III.1.3. As diferentes formas de acidez

Se a acidez dos mostos e dos vinhos nos é dada pelo seu teor em ácidos orgânicos, também é verdade que a sua constituição ácida depende do teor em que estes ácidos se encontram, da sua força ácida, da sua natureza química e da sua influência nas características sápidas e aromáticas dos vinhos (Curvelo-Garcia, 1988). É corrente definir e dosear três tipos de acidez:

- acidez total – designa-se por acidez total de um vinho ou de um mosto a acidez titulável a $\text{pH} = 7$, não sendo compreendida a devida ao ácido carbónico. A acidez total é um importante índice representativo das características ácidas dos mostos e dos vinhos, numa perspectiva de disponibilidade potencial de iões H^+ . Ela integra as componentes com características ácidas, independentemente da sua volatilidade, os ácidos que manifestam essa característica até $\text{pH} = 7$, a fracção não salificada destes ácidos ao pH do meio, os constituintes com características ácidas independentemente da sua origem e da sua natureza, mas não considera a contribuição dos ácidos carbónico e sulfuroso.
- acidez volátil – a acidez volátil é constituída pelo conjunto dos ácidos gordos da série acética presentes nos vinhos quer no estado livre quer no estado salificado. Porque a presença de ácidos voláteis nos mostos é vestigial, a acidez volátil doseia-se apenas nos vinhos. De

entre os ácidos voláteis, o ácido acético representa cerca de 90% do total. O ácido acético forma-se logo no início da fermentação alcoólica por dismutação do etanal, mas a sua principal fonte são as bactérias lácticas responsáveis pela fermentação maloláctica, essencialmente devido à decomposição do ácido cítrico e eventualmente devido à fermentação láctica de pentoses. O teor em acidez volátil dos vinhos encontra-se regulamentado para evitar o consumo de vinhos alterados e impróprios para o consumo.

- acidez fixa – a acidez fixa é dada pela diferença entre a acidez total e a volátil, expressa em g/L de ácido tartárico..

III.1.4. A noção de pH e as suas aplicações

O pH dos mostos e dos vinhos mede a disponibilidade actual de iões H^+ . O pH depende da natureza dos ácidos, das suas concentrações e da proporção em que estão saturados por bases. A noção de pH reveste-se de grande importância em todos os domínios da bioquímica e da microbiologia e o caso concreto dos vinhos não é excepção (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1972; Curvelo-Garcia, 1988):

- o gosto ácido do vinho opõe-se ao gosto doce, e a sensação doce ou ácida que prevalece é função da concentração dos iões H^+ ;
- a tonalidade e a vivacidade da cor vermelha dos vinhos tintos é função do pH;
- a colagem proteica de vinhos brancos é dificultada por valores de pH baixos;
- a ocorrência de casses férricas e cúpricas também depende dos valores de pH;
- o crescimento e desenvolvimento de leveduras e bactérias são afectados pelos valores de pH, influenciando as fermentações alcoólica e maloláctica;
- também as bactérias acéticas têm o seu desenvolvimento condicionado pelo pH associado ao teor alcoólico de um vinho;
- o pH exerce marcada influência sobre a acção da tirosinase e da lacase e ainda de algumas enzimas pectolíticas;
- é o pH que determina, para cada ácido presente, as proporções entre a sua forma livre e a sua forma salificada,
- o pH influencia o equilíbrio existente entre as fracções molecular e dissociada do ácido sulfuroso

Neste capítulo debruçamo-nos sobre alguns parâmetros característicos da evolução das uvas, nomeadamente o peso e o volume dos bagos, o teor em álcool provável e a acidez dos mostos, e a evolução dos compostos fenólicos através das antocianinas totais e fenóis totais das películas das castas tintas. A evolução dos ácidos málico e tartárico nos mostos também foi estudada. A ideia subjacente a este estudo é saber como se comportam estas características durante a fase final de desenvolvimento das uvas. Apresentamos uma

caracterização físico-química geral dos mostos que se microvinificaram e uma caracterização físico-química dos vinhos obtidos onde se inclui o estudo da composição ácida e da composição mineral.

III.2. Material

O acompanhamento da maturação das uvas foi levado a cabo em amostras de 200 bagos recolhidas semanalmente durante um período de tempo com início aproximadamente aos 50 % de pintor até à vindima. O calendário desta amostragem encontra-se esquematizado nos quadros 2.1 e 2.2 do capítulo II.5. A evolução do peso e do volume dos bagos, do teor em álcool provável, acidez total e pH dos mostos foi determinada para todas as amostras de 1997, 1998 e 1999. As evoluções do teor em antocianinas totais e polifenóis totais das películas das uvas tintas foram determinadas nas amostras de 1997 e 1998. A evolução dos ácidos málico e tartárico dos mostos foi determinada nos anos de 1998 e 1999.

Na última data indicada foram também vindimados cerca de 50 Kg de cada casta em estudo utilizadas para as microvinificações, com as quais obtivemos os vinhos, cujas análises físico-químicas apresentamos neste capítulo. Todos os vinhos foram analisados em duplicado após o engarrafamento.

III.3. Métodos

As uvas foram preparadas segundo o protocolo sugerido por Carbonneau e Champagnol (1993), cuja metodologia se encontra esquematizada na figura 3.1.

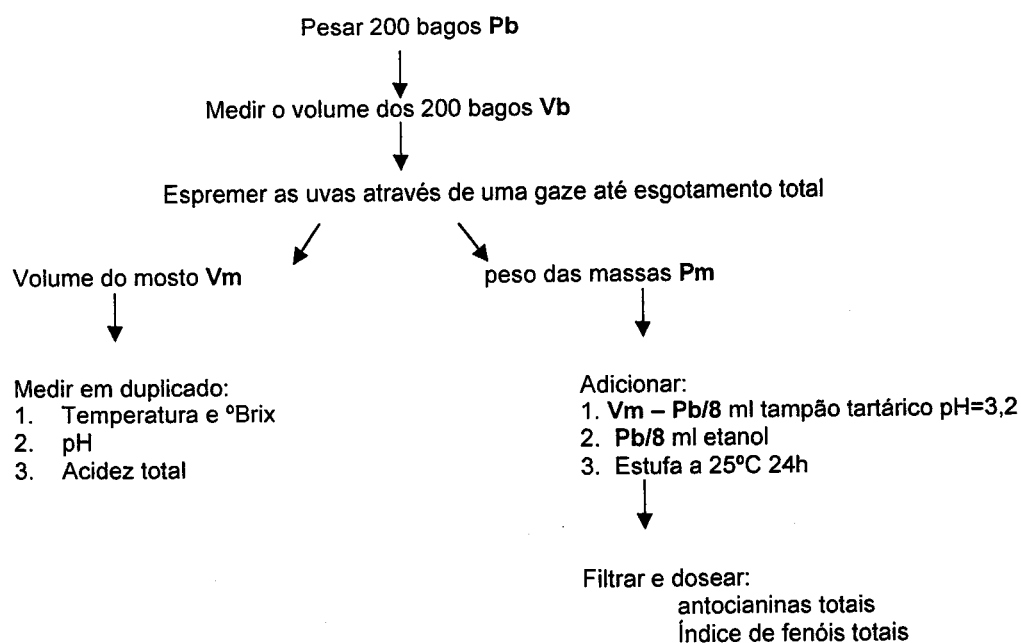


Figura 3.1 – Esquema de preparação das uvas para análise

A determinação das antocianinas totais foi efectuada por descoloração pelo bissulfito de sódio segundo Ribereau-Gayon e Stonestreet (1965). Os polifenóis totais foram doseados segundo o método proposto por Curvelo-Garcia (1988). O grau brix, medida dos gramas de açúcar por 100 mL de mosto, foi determinado por refractometria. A percentagem de álcool provável foi determinada a partir do grau brix por conversão, no pressuposto que as leveduras transformam 17g/L de açúcar em 1 % de álcool. O pH e a acidez total foram determinados segundo Oliveira *et al.*, (1992) .

Os ácidos orgânicos foram doseados de acordo com o método proposto por Cane (1990). Após prévia preparação dos mostos e dos vinhos através de cartuchos Sep Pak C18 (Waters, Millipore), as amostras foram injectadas num cromatógrafo Hewlett Packard serie 1050, equipado com uma bomba quaternária e um detector de comprimento de onda variável. A corrida foi isocrática, com o H_3PO_4 10^{-3}M como eluente, com um fluxo de 0,6 mL/min e a detecção foi feita a 210nm. A coluna utilizada foi uma LichroCART® 250-4 Supespher® RP 18 endcapped (25 cm x 4,6 mm; 5 μm tamanho de partícula) da Merck. Prepararam-se soluções padrão dos vários ácidos e injectaram-se, tendo-se estabelecido rectas de calibração para cada ácido, o que permitiu a quantificação pelo método do padrão externo. Todos os reagentes e padrões usados eram Merck (Darmstadt, Alemanha). A água era destilada, desionizada (sistema Milli-Q, Millipore) e filtrada (filtro de 0,45 μm de diâmetro de poro). O eluente também foi filtrado (filtro de 0,45 μm de diâmetro de poro) e desgaseificado por corrente de hélio, antes da sua utilização. A aquisição e tratamento dos dados foi efectuada com o software HP.

Na figura 3.2 está representado um cromatograma de uma solução padrão.

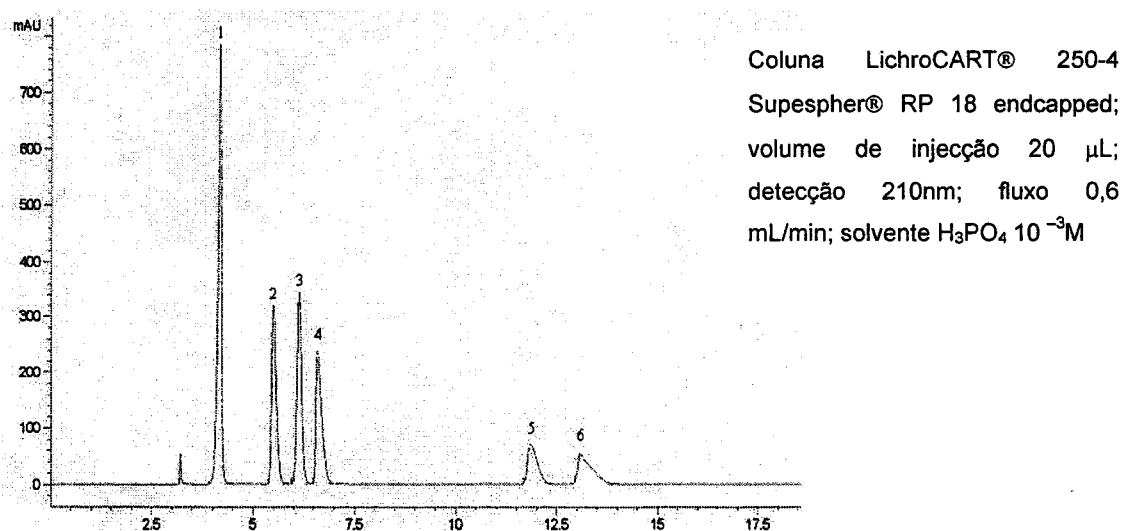


Figura 3.2 – Cromatograma de uma solução padrão dos ácidos orgânicos

Legenda: 1- ácido tartárico; 2 – ácido málico; 3 – ácido shiquímico; 4 – ácido láctico; 5 – ácido cítrico; 6 – ácido succínico.

Para a caracterização química sumária dos vinhos elementares foram usados os seguintes métodos: o extracto seco, o extracto seco não redutor e a massa volúmica foram determinados de acordo com as normas portuguesas, respectivamente NP 2222(1988), NP 2228(1988) e NP 2142(1986); o teor em sulfuroso livre e total foi determinado segundo Alves *et al.* (1992); a acidez volátil foi determinada segundo Oliveira e Laureano (1995); os açúcares redutores, a acidez total e o pH foram determinados de acordo com Oliveira *et al.*, (1992); e o teor alcoólico foi determinado por ebuliometria.

Os catiões Na e K foram determinados por fotometria de chama, num aparelho JENWAY mod. PSP7.

Os restantes catiões Ca, Mg, Fe, Cu, Zn foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica, num aparelho PERKIN-ELMER mod. 2380. Para a determinação do cálcio foi adicionado à amostra cloreto de lantânio, por forma a evitar interferências nas leituras. Para cada elemento foi preparada uma curva de calibração.

III.4. Resultados e discussão

III.4.1. Evolução do peso e volume dos bagos

Nas figuras que a seguir se apresentam (3.3 a 3.6) encontra-se esquematizada a evolução do peso e do volume de 200 bagos, durante o período de maturação considerado nos anos de 1997, 1998 e 1999.

A tendência geral para a evolução do peso e do volume dos bagos, parâmetros que reflectem o tamanho dos bagos, é a de um crescimento moderado até à fase final da maturação, apesar de se verificarem diminuições circunstanciais que não afectam o padrão normal de evolução destas variáveis. A grande excepção a este comportamento verifica-se na casta Trincadeira de 1998 na região de Portalegre, cujos valores de peso e volume dos bagos diminuíram ao longo do período de amostragem considerado. Esta vinha sofreu neste ano um ataque violento de oídio e mildio o que provocou perdas enormes na produção e um comportamento anormal no desenvolvimento dos cachos.

Os factores responsáveis pelo aumento do peso e do volume dos bagos são a água e os açúcares que se vão acumulando durante a maturação. Os açúcares representam em média 12 a 27% do peso do bago e a água cerca de 70 a 85% (Alves, 1992). Da mesma forma são estes os factores responsáveis pelas perdas de peso que se possam verificar no final da maturação ou na sobrematuração. O bago perde água e os açúcares podem diminuir por fenómenos respiratórios.

O peso dos bagos em conjunto com o seu volume reflecte ainda o tamanho dos bagos verificando-se que as castas apresentam bagos de diversos tamanhos, apesar da influência dos anos. Maiores bagos originam volumes de mosto também maiores o que pode ser uma indicação do rendimento das castas em estudo.



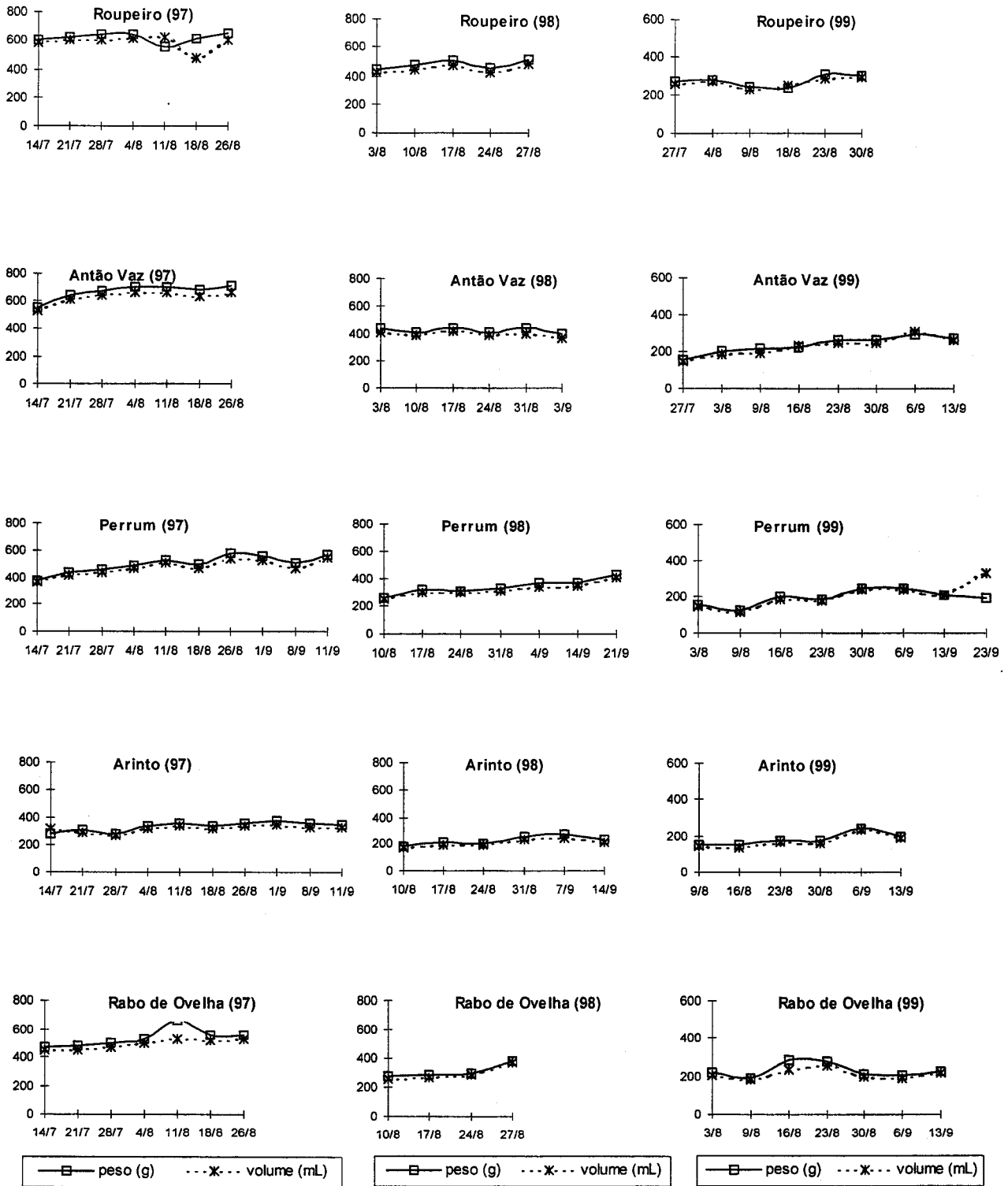


Figura 3.3 - Evolução do peso e volume das uvas das diferentes castas brancas em Évora nos anos de 1997, 1998 e 1999 – Ensaio 1

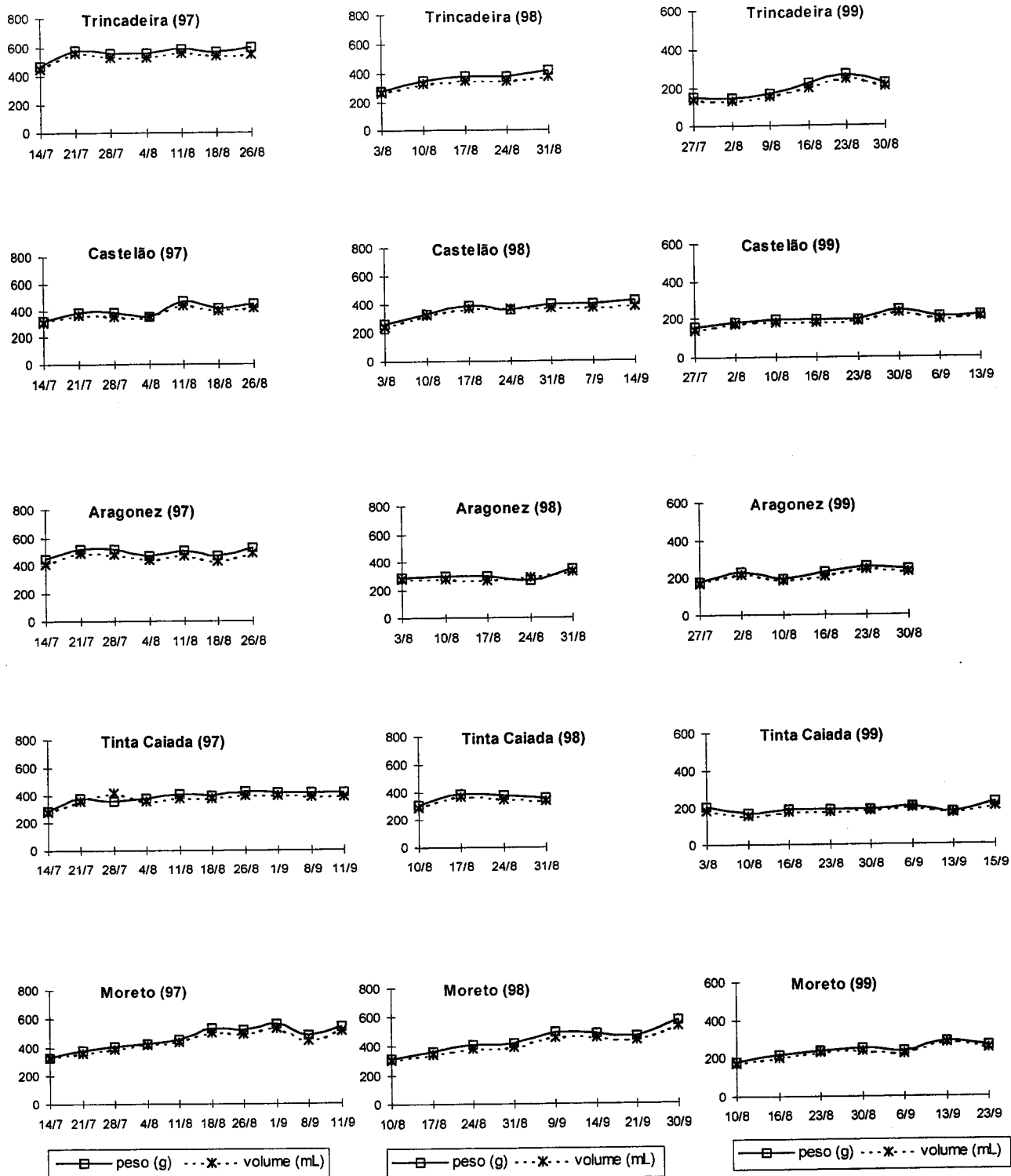


Figura 3.4 - Evolução do peso e volume das uvas das diferentes castas tintas em Évora nos anos de 1997, 1998 e 1999 – Ensaio 1

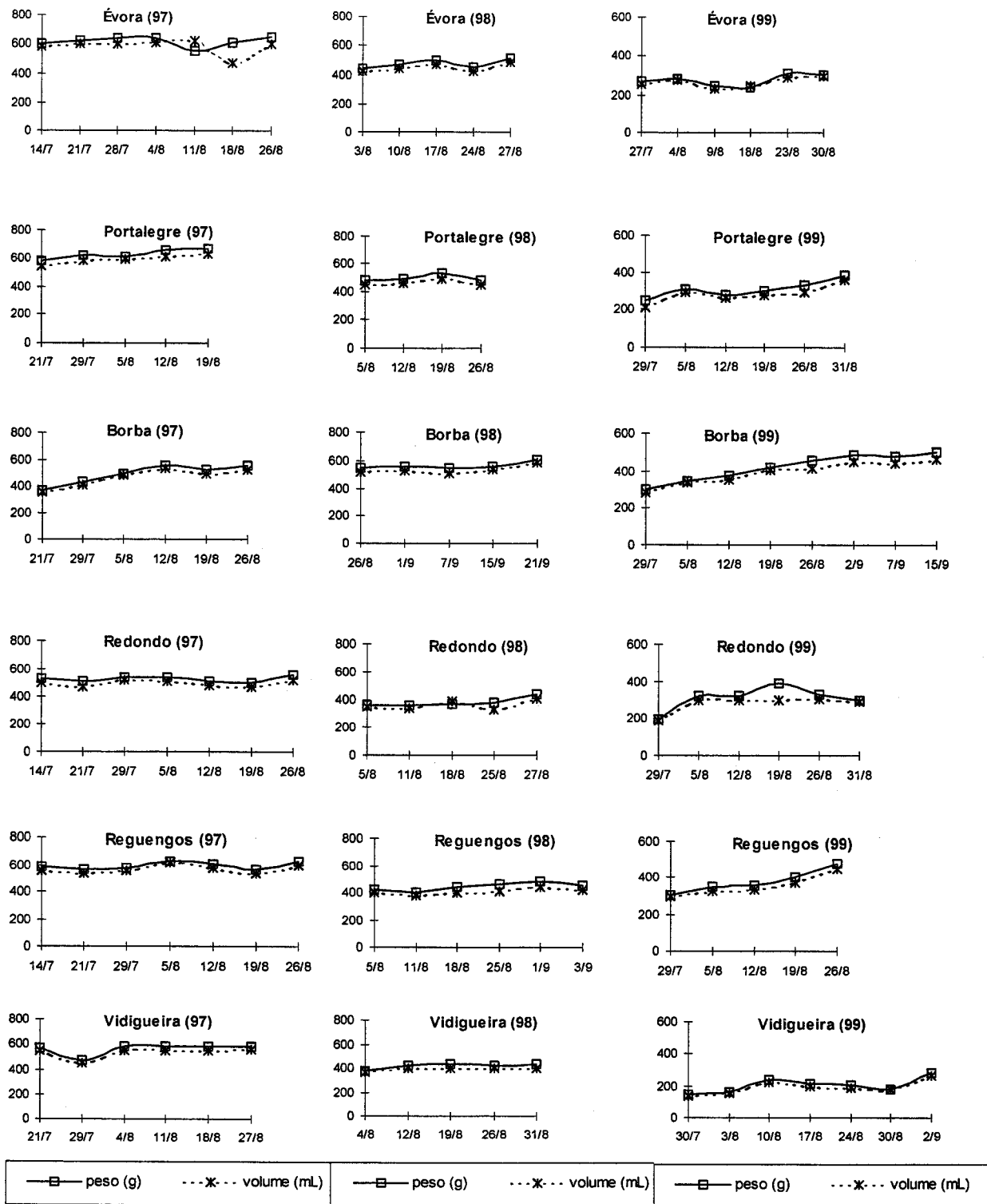


Figura 3.5 - Evolução do peso e volume das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos anos de 1997, 1998 e 1999 – Ensaio 2

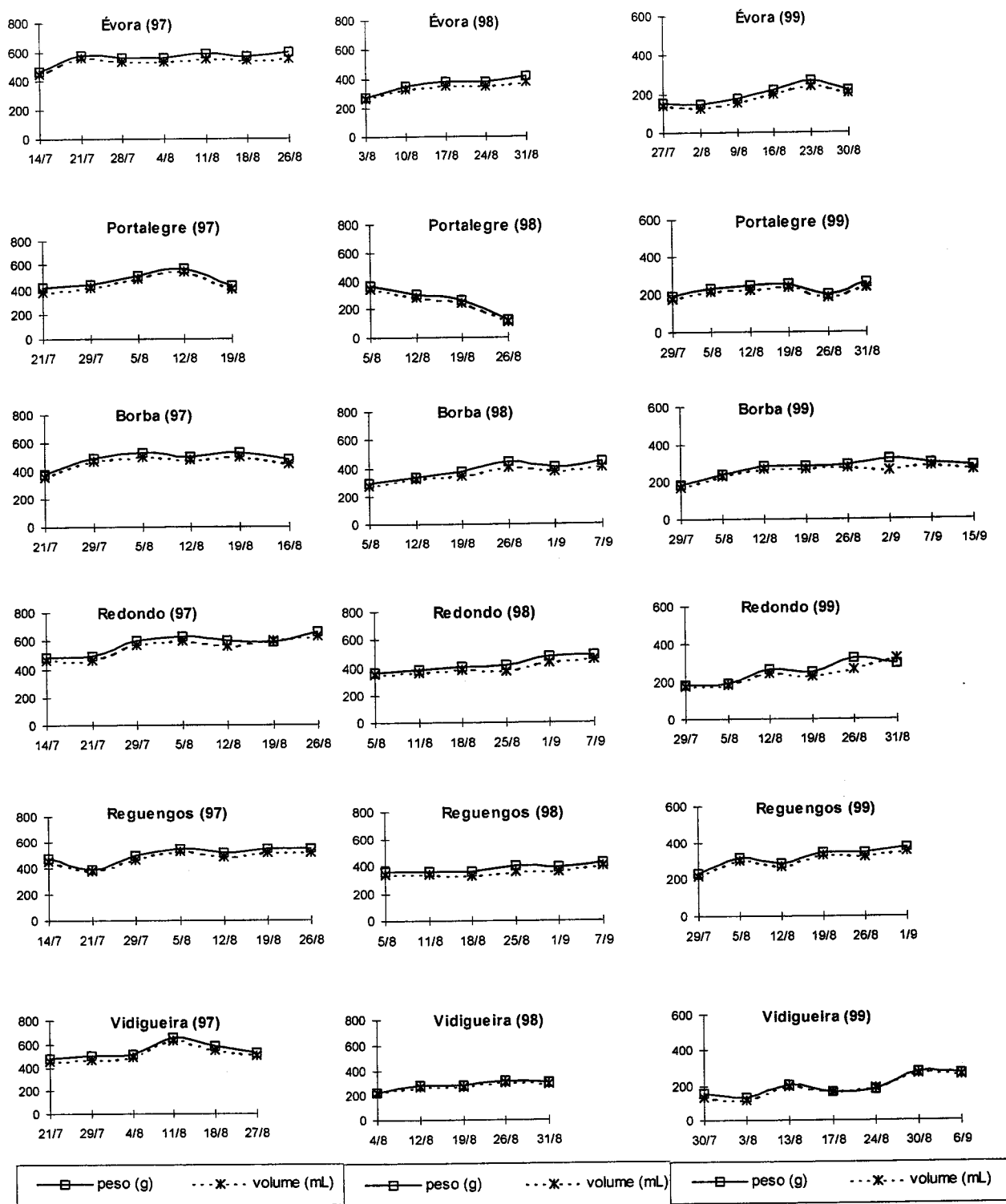


Figura 3.6 - Evolução do peso e volume das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos anos de 1997, 1998 e 1999 – Ensaio 2

Nas castas tintas, a Tinta Caiada é a que apresenta em todos os anos o menor peso e o menor volume dos bagos, e o Moreto apresenta sempre valores elevados, excepto em 1999.

Nas castas brancas o Arinto é sempre o que apresenta menores valores para o peso e para o volume dos bagos. As castas de Évora (ensaio 1), quer as tintas quer as brancas apresentam os bagos com maior peso e volume no ano de 1997, apresentando bagos de menor dimensão nos anos seguintes. A explicação para estas diferenças reside certamente na análise dos gráficos termopluviométricos apresentados anteriormente (cap II) onde se pode verificar que no ano de 1997, para além de ter existido pluviosidade nos meses de Julho e Agosto, as temperaturas médias foram mais baixas. A diminuição do peso do bago ocorre principalmente em períodos de extrema secura e quando as reservas do bago são insuficientes para as necessidades das plantas. Nestas condições o abastecimento de água às folhas é feito à custa dos bagos.

Nas castas Roupeiro e Trincadeira nas diversas regiões (ensaio 2) observa-se uma certa homogeneidade, exceptuando a Trincadeira de Portalegre no ano de 1998, cuja vinha foi alvo de várias doenças sofrendo um desenvolvimento anormal. Em relação aos diferentes anos, nota-se que o desenvolvimento das castas foi diferente no ano de 1999, apresentando todas as castas valores inferiores aos anos anteriores. Mais uma vez a explicação poderá ser dada pelas condições de precipitação e temperatura existentes ao longo do período de desenvolvimento das uvas.

Nos quadros 3.1 a 3.4 encontram-se as variações percentuais dos parâmetros peso e volume calculados a partir da última colheita de amostras e com intervalos de duas semanas.

Da sua observação verifica-se que os maiores acréscimos de peso e de volume dos bagos se verificam no primeiro intervalo de tempo considerado e que muitas vezes no último intervalo de tempo assiste-se a uma diminuição dos valores.

Nas diferentes castas tintas do ensaio de Évora verifica-se que as castas Tinta Caiada em 1998 e Castelão em 1999 foram as que sofreram maiores perdas na última quinzena considerada, porém bastante inferiores às perdas verificadas para as castas Trincadeira da Vidigueira em 1997 e de Portalegre em 1998. Esta última casta foi de facto bastante afectada neste ano, por ter sido alvo de um ataque violento de mildio e oídio.

Nas castas brancas as maiores variações ocorreram nas castas Rabo de Ovelha em 1997 e na casta Perrum em 1999. Também a casta Roupeiro do Redondo apresenta uma elevada quebra na última quinzena em estudo.

Quadro 3.1 – Variações percentuais do peso e volume dos bagos das diferentes castas tintas em Évora em intervalos de duas colheitas - Ensaio 1

| Ano | Casta | Δ peso (%) | | | Δ volume (%) | | |
|------|-------|------------|-------|--------|--------------|-------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 1997 | T | 16,43 | 4,65 | 2,26 | 15,89 | 3,78 | -0,04 |
| | M | 20,06 | 6,06 | -3,88 | 17,59 | 5,69 | -2,43 |
| | TC | 6,39 | 4,12 | -0,50 | 4,64 | 5,03 | -0,63 |
| | AZ | 13,64 | -1,95 | 4,07 | 15,10 | -2,13 | 4,08 |
| | C | 16,17 | 0,00 | -5,36 | 13,38 | 0,00 | -4,76 |
| 1998 | T | | 26,51 | 10,29 | | 23,91 | 9,21 |
| | M | 14,33 | 13,38 | 15,14 | 11,46 | 14,67 | 14,42 |
| | TC | | | -7,95 | | | -10,29 |
| | Az | | 1,70 | 15,32 | | -0,91 | 16,67 |
| | C | 34,50 | 3,08 | 3,78 | 33,33 | 0,68 | 3,90 |
| 1999 | T | | 33,29 | 0,82 | | 35,16 | 2,91 |
| | M | 25,96 | -2,30 | 12,48 | 26,88 | -2,88 | 10,67 |
| | TC | 12,57 | 7,67 | 8,83 | 15,61 | 9,35 | 4,76 |
| | Az | | -1,09 | 4,96 | | -3,61 | 8,47 |
| | C | 7,33 | 20,02 | -11,12 | 4,49 | 23,61 | -9,18 |

Legenda: T– Trincadeira; M – Moreto; TC – Tinta Caiada; Az – Aragonéz; C – Castelão
1 – antepenúltima quinzena; 2 – penúltima quinzena; 3 – última quinzena de amostragem.

Quadro 3.2 – Variações percentuais do peso e volume dos bagos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões em intervalos de duas colheitas – Ensaio 2

| Ano | Região | Δ peso (%) | | | Δ volume (%) | | |
|------|--------|------------|--------|---------|--------------|-------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 1997 | V | | 24,14 | -24,67 | | 25,10 | -24,88 |
| | Rd | 19,57 | 0,27 | 9,06 | 20,00 | -1,32 | 9,56 |
| | Rg | 3,48 | 4,38 | 5,63 | 2,67 | 3,61 | 5,37 |
| | B | | 1,92 | -4,16 | | 3,11 | -7,22 |
| | P | | 19,02 | -20,03 | | 20,78 | -20,00 |
| | E | 16,43 | 4,65 | 2,26 | 15,89 | 3,78 | -0,04 |
| 1998 | V | | 19,00 | 7,61 | | 17,32 | 9,41 |
| | Rd | | 7,63 | 15,47 | | 2,68 | 17,68 |
| | Rg | | 11,22 | 3,28 | | 5,59 | 9,49 |
| | B | | 23,73 | -0,57 | | 20,37 | 0,61 |
| | P | | | -148,60 | | | -159,09 |
| | E | | 26,51 | 10,29 | | 23,91 | 9,21 |
| 1999 | V | 22,49 | -11,38 | 32,48 | 33,93 | -5,00 | 26,58 |
| | Rd | | 22,54 | 14,82 | | 18,73 | 30,21 |
| | Rg | | 9,17 | 8,28 | | 9,09 | 5,71 |
| | B | 14,68 | 12,02 | -12,76 | 13,59 | -4,25 | 1,67 |
| | P | | 7,92 | 4,45 | | 9,77 | 1,46 |
| | E | | 33,29 | 0,82 | | 35,16 | 2,91 |

Legenda: V- Vidigueira; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; B – Borba; P – Portalegre; E – Évora;
1 – antepenúltima quinzena; 2 – penúltima quinzena; 3 – última quinzena de amostragem.

Quadro 3.3 – Variações percentuais do peso e volume dos bagos das diferentes castas brancas em Évora em intervalos de duas colheitas - Ensaio1

| Ano | Casta | Δ peso (%) | | | Δ volume (%) | | |
|------|-------|------------|--------|--------|--------------|--------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 1997 | R | 5,22 | -14,64 | 14,76 | 2,08 | 4,00 | -3,31 |
| | A | 1,87 | 9,66 | -7,24 | 1,54 | 7,80 | -6,82 |
| | AV | 18,12 | 3,88 | 1,90 | 17,83 | 2,27 | 0,75 |
| | Pr | 2,07 | 11,16 | 1,80 | 1,06 | 10,90 | 4,09 |
| | RO | 6,32 | 25,25 | -19,99 | 5,32 | 10,90 | -0,48 |
| 1998 | R | | 11,25 | 3,61 | | 9,04 | 3,09 |
| | AV | | -0,10 | -2,45 | | -1,32 | -4,11 |
| | RO | | | 23,75 | | | 27,03 |
| | Pr | 15,63 | 14,85 | 15,89 | 15,97 | 12,50 | 17,58 |
| | A | | 16,79 | -7,91 | | 15,22 | -6,98 |
| 1999 | R | | -16,42 | 20,97 | | -10,00 | 14,73 |
| | AV | 10,84 | 14,09 | 3,50 | 20,60 | 6,80 | 4,32 |
| | RO | 23,60 | -32,96 | 4,19 | 12,34 | -17,50 | 8,47 |
| | Pr | 33,24 | 24,82 | -24,87 | 34,85 | 27,09 | 28,42 |
| | A | | 11,94 | 12,56 | | 14,96 | 18,54 |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; RO – Rabo de Ovelha; Pr – Perrum; A – Arinto

1 – antepenúltima quinzena; 2 – penúltima quinzena; 3 – última quinzena de amostragem.

Quadro 3.4 – Variações percentuais do peso e volume dos bagos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões em intervalos de duas colheitas - Ensaio2

| Ano | Região | Δ peso (%) | | | Δ volume (%) | | |
|------|--------|------------|--------|--------|--------------|--------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 1997 | V | | 19,07 | -0,73 | | 18,26 | 1,35 |
| | RRd | 1,82 | -6,69 | 8,39 | 4,31 | -8,85 | 8,13 |
| | Rg | -0,26 | 4,49 | 4,00 | 0,00 | 4,35 | 2,95 |
| | B | | 23,61 | -0,81 | | 23,61 | -2,37 |
| | P | | 5,20 | 8,37 | | 9,32 | 5,60 |
| | E | 5,22 | -14,64 | 14,76 | 2,08 | 4,00 | -3,31 |
| 1998 | V | | 12,48 | 0,99 | | 10,49 | 0,00 |
| | Rd | | 1,92 | 15,47 | | 10,76 | 4,82 |
| | Rg | | 11,90 | -1,71 | | 7,83 | 0,60 |
| | B | | 0,68 | 10,19 | | -2,44 | 13,97 |
| | P | | | -1,24 | | | -2,56 |
| | E | | 11,25 | 3,61 | | 9,04 | 3,09 |
| 1999 | V | 38,91 | -15,68 | 27,10 | 40,02 | -16,35 | 27,55 |
| | Rd | | 16,49 | -30,74 | | -2,12 | -1,16 |
| | Rg | | 14,19 | 25,23 | | 11,52 | 25,33 |
| | B | 17,01 | 14,40 | 3,25 | 16,81 | 10,51 | 3,23 |
| | P | | -1,69 | 21,50 | | -4,81 | 22,38 |
| | E | | -16,42 | 20,97 | | -10,00 | 14,73 |

Legenda: V- Vidigueira; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; B – Borba; P – Portalegre; E – Évora;

1 – antepenúltima quinzena; 2 – penúltima quinzena; 3 – última quinzena de amostragem.

III.4.2. Evolução do teor em álcool provável e acidez total

Nas figuras que se seguem (3.7 a 3.10) podem-se observar as curvas de evolução do teor em álcool provável e em acidez total das uvas ao longo dos períodos de maturação considerados nos anos de 1997, 1998 e 1999.

O teor em álcool provável, sendo calculado a partir dos valores determinados do grau brix, dá-nos uma ideia da evolução dos açúcares ao longo da maturação dos bagos. Uma vez que durante a maturação dos bagos existe uma progressiva acumulação de açúcares, o teor em álcool provável apresenta sempre uma tendência crescente, que se pode visualizar nas curvas apresentadas. Perto da maturação os sólidos solúveis representam cerca de 1% do teor de açúcares (glucose e frutose), mas no período antecedente, os teores em açúcar podem ser 4 a 5 % mais baixos que o teor em sólidos solúveis, sendo a discrepância existente devido a outros compostos com semelhante índice de refração (Jackson e Lombard, 1993). Não obstante, o teor em sólidos solúveis dado pelo grau brix continua a ser um bom indicador da maturação das uvas.

A acidez total, que por definição compreende os componentes com características ácidas, independentemente da sua volatilidade, os ácidos que manifestam características ácidas até $\text{pH} = 7$, e a fracção não salificada destes ácidos ao pH do meio, pode ser encarada como a disponibilidade potencial dos iões H^+ . Observa-se em todas as castas em estudo uma diminuição progressiva da acidez total das uvas até à fase final da maturação. Esta diminuição é resultado da combustão respiratória, da migração dos ácidos para outros órgãos da planta e da formação de sais. A diminuição da acidez total é acompanhada da diminuição dos teores em ácido tartárico e málico e do aumento do pH .

As curvas de maturação reflectem a tendência da acidez total para um decréscimo ao longo da maturação das uvas, acompanhada de um aumento do teor em açúcar dos bagos, o que se reflecte num aumento do teor alcoólico. Estas curvas levam-nos a concluir da diferença de maturação das castas para um dado tempo, o que está de acordo com as vulgarmente designadas castas de maturação tardia ou de maturação temporã.

Nos quadros a seguir apresentados (3.5 a 3.8), encontram-se as variações percentuais para os parâmetros acidez total e teor em álcool provável das uvas em intervalos de duas colheitas a partir da última data de recolha de amostras.

A observação destes valores permite salientar que na fase inicial da colheita de amostras é notório que, quando esta é iniciada ainda com teores em açúcares baixos, o declive das curvas da acidez total é maior, ou seja, na fase mais inicial a combustão dos ácidos é maior, e a acumulação de açúcares é mais evidente. É ainda preciso tomar em conta que no período final da maturação, os decréscimos de acidez total são maiores que os incrementos de açúcar, o que pode levar a que com colheitas mais antecipadas no tempo se possam obter vinhos mais frescos e com maior acidez.

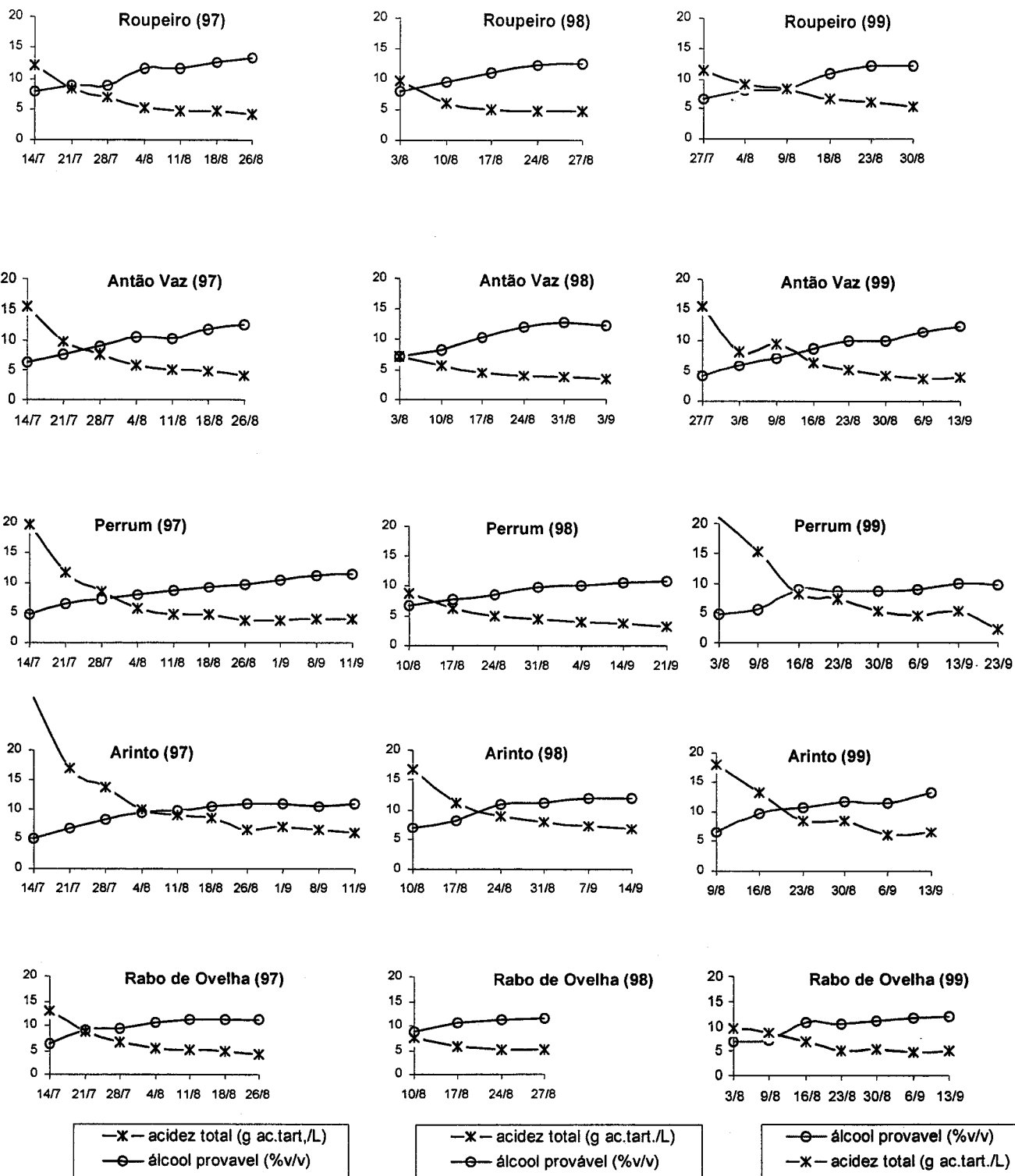


Figura 3.7 - Evolução do teor em álcool provável e da acidez total das uvas das diferentes castas brancas em Évora nos anos de 1997, 1998 e 1999 – Ensaio 1

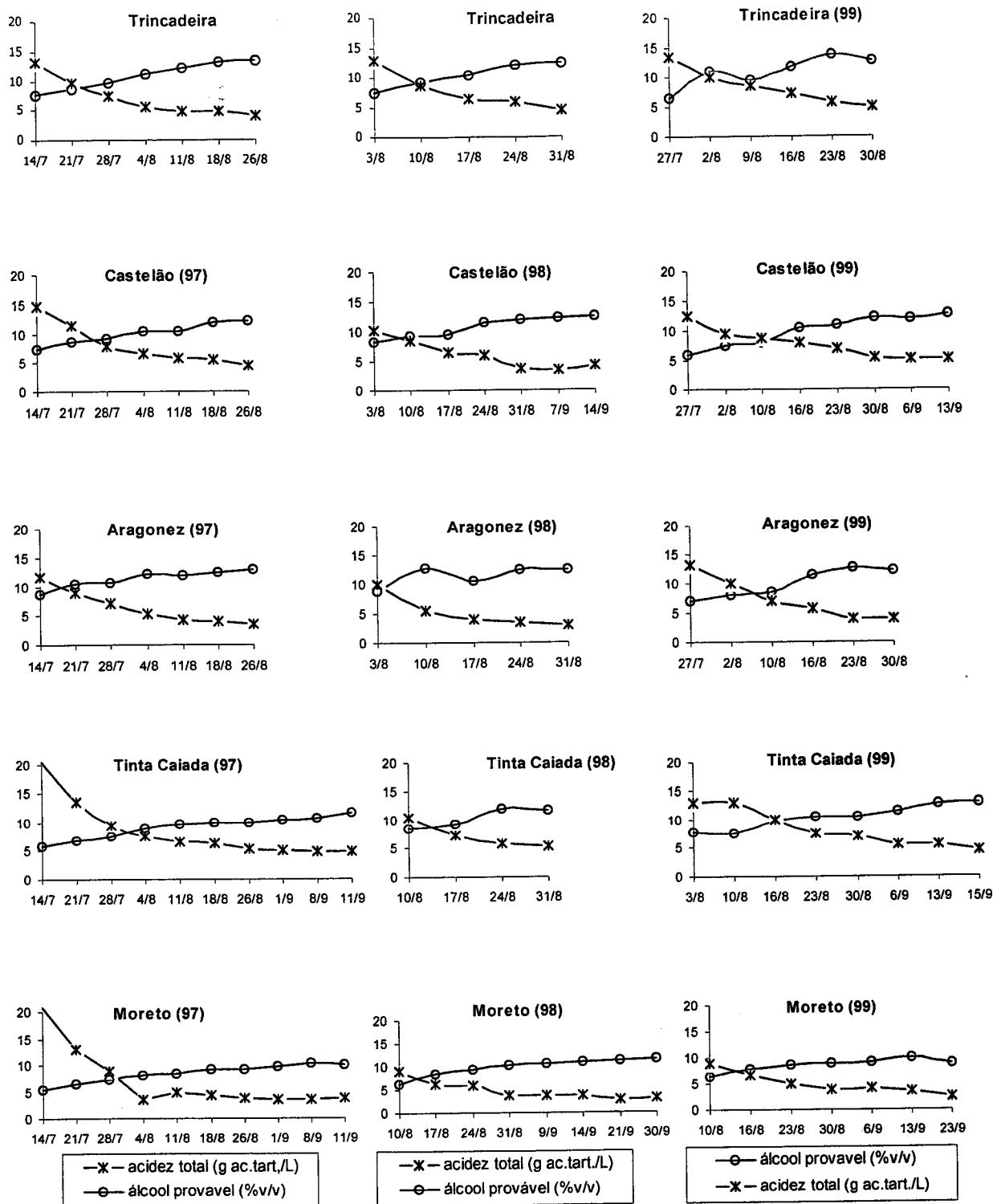


Figura 3.8 - Evolução do teor em álcool provável e da acidez total das uvas das diferentes castas tintas em Évora nos anos de 1997, 1998 e 1999 – Ensaio 1

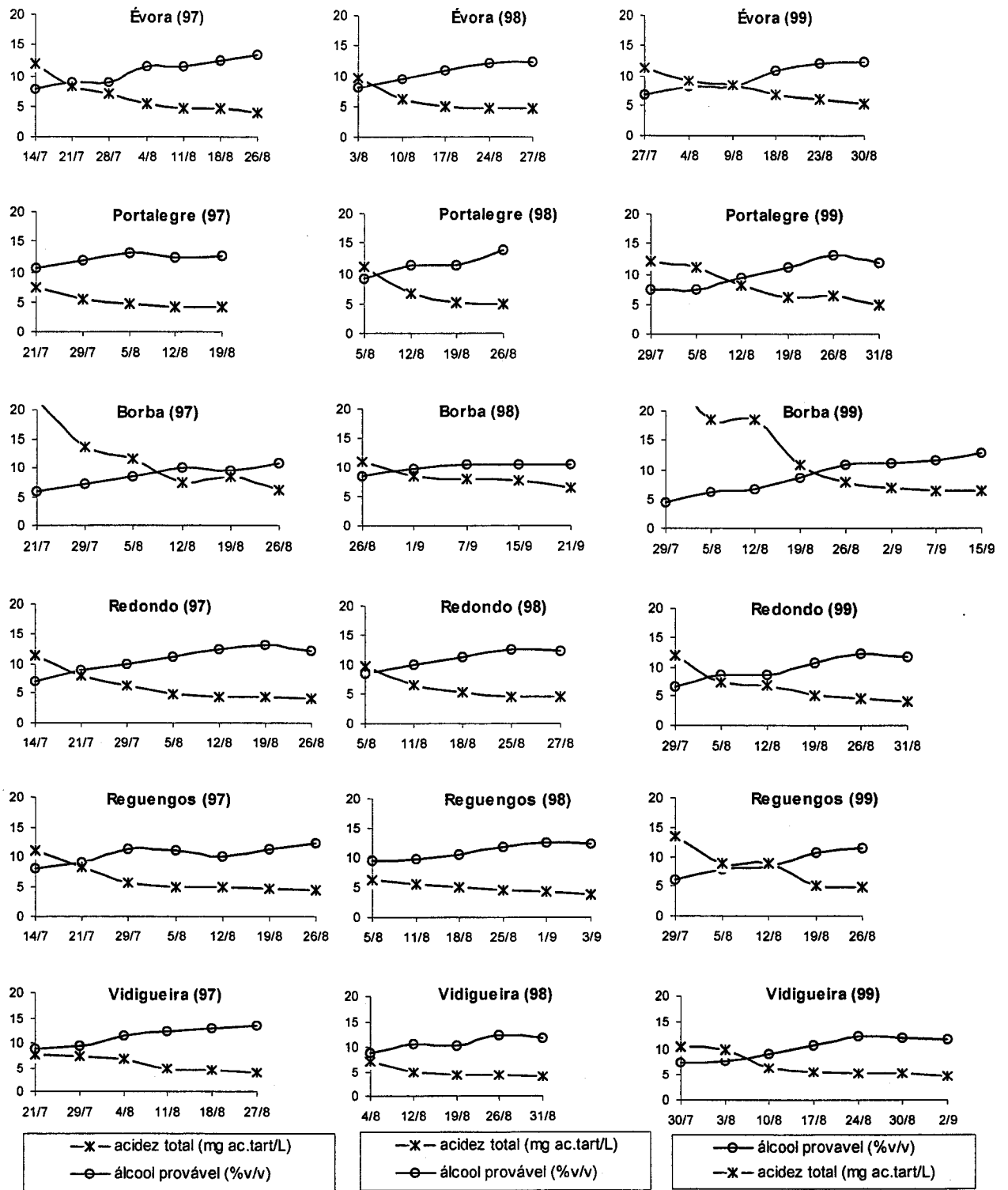


Figura 3.9 - Evolução do teor em álcool provável e da acidez total das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos anos de 1997, 1998 e 1999 – Ensaio 2

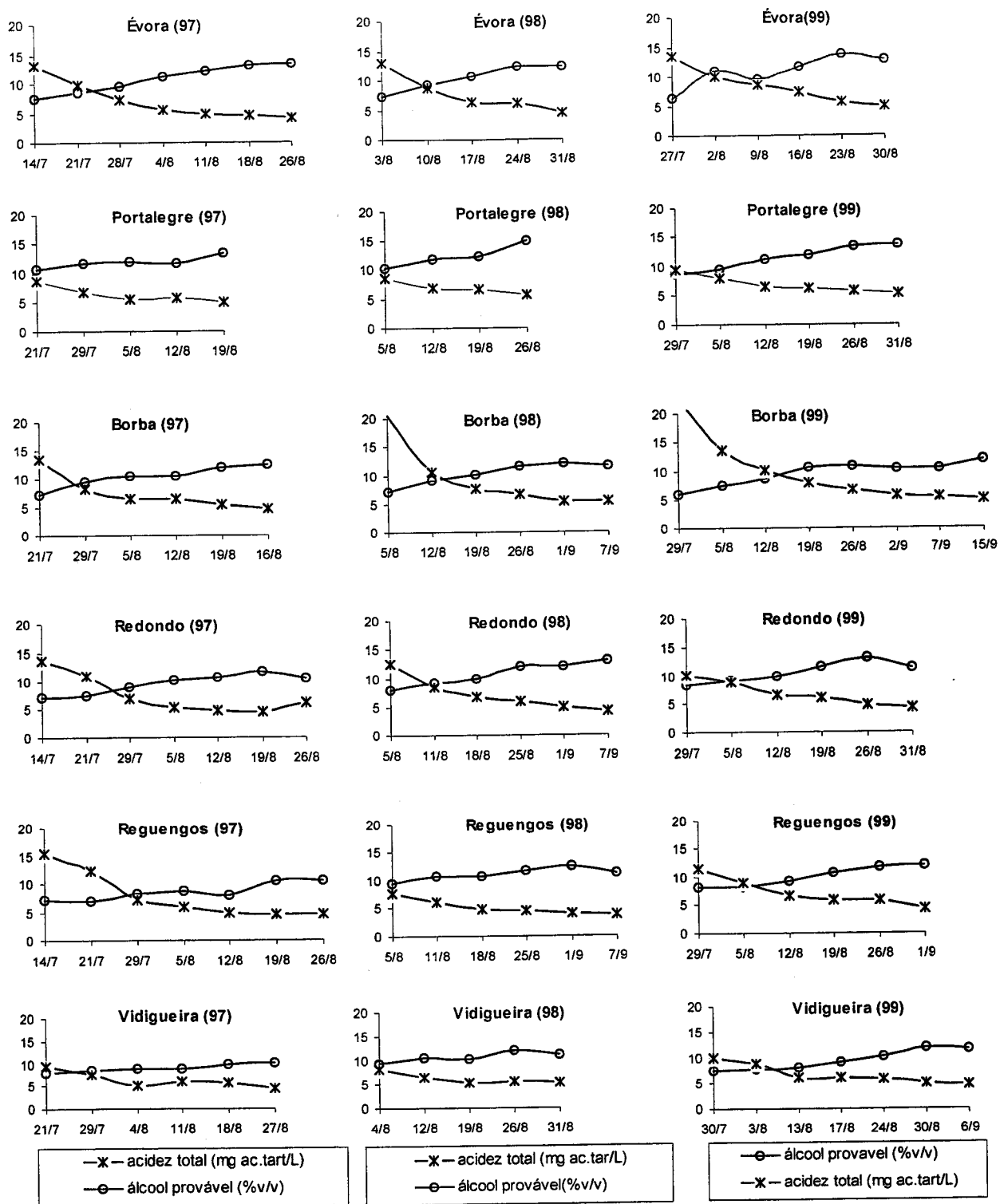


Figura 3.10 - Evolução do teor em álcool provável e da acidez total das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos anos de 1997, 1998 e 1999 – Ensaio 2

A forma como estes parâmetros evoluem ao longo da maturação das uvas e os seus decréscimos ou acréscimos em determinado intervalo de tempo, aliados a outros factores indicativos do rendimento em mosto, como o peso e volume das uvas, podem revestir-se de alguma importância na determinação das datas de vindima, até porque são parâmetros facilmente mesuráveis.

Quadro 3.5 – Variações percentuais da acidez total e do teor alcoólico provável das diferentes castas brancas em Évora em intervalos de duas colheitas – Ensaio 1

| Ano | Casta | Δ acidez total (%) | | | Δ teor em álcool provável (%) | | |
|------|-------|--------------------|--------|--------|-------------------------------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 1997 | RE | -71,43 | -48,94 | -14,63 | 12,36 | 22,61 | 13,53 |
| | AV | -100,00 | -54,00 | -21,95 | 29,21 | 12,75 | 17,74 |
| | RO | -95,52 | -31,37 | -18,60 | 30,11 | 16,96 | 0,00 |
| | Pr | -20,83 | -26,32 | 7,32 | 15,05 | 10,58 | 10,34 |
| | A | -17,65 | -23,19 | -13,11 | 9,62 | 6,31 | -1,83 |
| 1998 | RE | | -96,00 | -4,17 | | 26,36 | 11,29 |
| | AV | | -46,15 | -11,43 | | 31,40 | 1,63 |
| | RO | | | -13,73 | | | 8,62 |
| | Pr | -70,59 | -30,77 | -18,18 | 21,18 | 15,84 | 5,61 |
| | A | | -41,77 | -19,70 | | 26,79 | 5,88 |
| 1999 | RE | | -37,31 | -26,42 | | 24,07 | 11,48 |
| | AV | -26,56 | -56,10 | -5,13 | 32,18 | 12,12 | 20,16 |
| | RO | -39,13 | -27,78 | -8,00 | 36,45 | 2,73 | 8,33 |
| | Pr | -106,76 | -64,44 | -95,65 | 34,12 | 3,41 | 8,33 |
| | A | | -56,47 | -30,77 | | 17,09 | 12,03 |

Legenda: R – Roupeiro ; AV – Antão Vaz; RO – Rabo de Ovelha; Pr – Perrum; A – Arinto

1 – antepenúltima quinzena; 2 – penúltima quinzena; 3 – última quinzena de amostragem.

Quadro 3.6 – Variações percentuais da acidez total e do teor alcoólico provável da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões em intervalos de duas colheitas - Ensaio 2

| Ano | Região | Δ acidez total (%) | | | Δ teor em álcool provável (%) | | |
|------|--------|--------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 1997 | V | | -51,02 | -19,51 | | 22,13 | 8,27 |
| | Rd | -80,95 | -43,18 | -7,32 | 31,00 | 18,03 | -0,83 |
| | Rg | -91,23 | -18,75 | -11,63 | 27,93 | -11,00 | 18,03 |
| | B | | -81,33 | -20,97 | | 28,28 | 8,33 |
| | P | | -55,32 | -11,90 | | 17,69 | -2,36 |
| | E | -71,43 | -48,94 | -14,63 | 12,36 | 22,61 | 13,53 |
| 1998 | V | | -71,43 | -7,69 | | 15,38 | 10,34 |
| | Rd | | -83,02 | -15,22 | | 25,00 | 8,94 |
| | Rg | | -21,74 | -21,05 | | 16,95 | 4,07 |
| | B | | -40,51 | -21,54 | | 19,23 | 0,95 |
| | P | | | -34,00 | | | 18,71 |
| | E | | -96,00 | -4,17 | | 26,36 | 11,29 |
| 1999 | V | -65,08 | -18,87 | -15,22 | 16,67 | 26,23 | -2,52 |
| | Rd | | -46,00 | -21,95 | | 18,69 | 7,76 |
| | Rg | | -50,56 | -81,63 | | 25,30 | 26,55 |
| | B | -69,72 | -60,29 | -7,94 | 27,91 | 23,21 | 13,18 |
| | P | | -81,97 | -22,00 | | 32,73 | 6,78 |
| | E | | -37,31 | -26,42 | | 24,07 | 11,48 |

Legenda: V – Vidigueira; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; B – Borba; P – Portalegre; E – Évora.

1 – antepenúltima quinzena; 2 – penúltima quinzena; 3 – última quinzena de amostragem.

Quadro 3.7 – Variações percentuais da acidez total e do teor alcoólico provável das diferentes castas tintas em Évora em intervalos de duas colheitas - Ensaio 1

| Ano | Casta | Δ acidez total (%) | | | Δ teor em álcool provável (%) | | |
|------|-------|--------------------|---------|--------|-------------------------------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 1997 | T | -78,38 | -35,14 | -17,07 | 20,83 | 27,08 | 8,27 |
| | M | 16,67 | -20,00 | 5,41 | 13,98 | 3,12 | 3,03 |
| | TC | -22,95 | -22,00 | -6,38 | 11,00 | 3,85 | 11,11 |
| | AZ | -63,38 | -61,36 | -22,22 | 18,87 | 11,67 | 6,98 |
| | C | -87,34 | 0,00 | -26,67 | 18,89 | 0,00 | 13,22 |
| 1998 | T | | -104,69 | -42,22 | | 30,19 | 14,52 |
| | M | -63,16 | -5,56 | -16,13 | 17,65 | 6,42 | 6,84 |
| | TC | | | -37,74 | | | 21,19 |
| | Az | | -147,50 | -29,03 | | 16,98 | 15,20 |
| | C | -56,06 | -73,68 | 11,63 | 14,58 | 20,66 | 3,20 |
| 1999 | T | | -36,99 | -48,98 | | 5,98 | 8,59 |
| | M | -80,00 | -21,95 | -64,00 | 26,44 | 5,43 | -3,37 |
| | TC | -74,67 | -38,89 | -20,00 | 26,92 | 10,34 | 10,08 |
| | Az | | -77,19 | -42,50 | | 31,90 | 5,69 |
| | C | -18,52 | -44,64 | -7,69 | 30,19 | 13,82 | 3,15 |

Legenda: T – Trincadeira; M – Moreto; TC – Tinta Caiada; Az – Aragonez; C – Castelão.

1 – antepenúltima quinzena; 2 – penúltima quinzena; 3 – última quinzena de amostragem.

Quadro 3.8 – Variações percentuais da acidez total e do teor alcoólico provável da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões em intervalos de duas colheitas - Ensaio 2

| Ano | Região | Δ acidez total (%) | | | Δ teor em álcool provável (%) | | |
|------|--------|--------------------|---------|--------|-------------------------------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 1997 | V | | -28,33 | -30,43 | | 4,49 | 11,88 |
| | Rd | -97,10 | -43,75 | 20,00 | 20,22 | 16,04 | -2,91 |
| | Rg | -113,89 | -46,94 | -6,52 | 13,41 | -3,80 | 24,04 |
| | B | | -28,13 | -33,33 | | 7,69 | 17,46 |
| | P | | -61,11 | -8,00 | | 11,76 | 11,19 |
| | E | -78,38 | -35,14 | -17,07 | 20,83 | 27,08 | 8,27 |
| 1998 | V | | -53,70 | -3,85 | | 7,84 | 8,93 |
| | Rd | | -40,00 | -39,53 | | 24,59 | 6,15 |
| | Rg | | -35,56 | -21,62 | | 8,62 | -4,50 |
| | B | | -62,12 | -20,00 | | 20,69 | 0,85 |
| | P | | | -21,43 | | | 20,95 |
| | E | | -104,69 | -42,22 | | 30,19 | 14,52 |
| 1999 | V | -59,68 | -6,90 | -26,09 | 7,41 | 20,59 | 13,56 |
| | Rd | | -43,55 | -44,19 | | 20,69 | -1,75 |
| | Rg | | -54,39 | -29,55 | | 24,30 | 10,08 |
| | B | -73,08 | -39,29 | -14,29 | 30,84 | -2,88 | 11,86 |
| | P | | -29,51 | -19,61 | | 21,01 | 12,50 |
| | E | | -36,99 | -48,98 | | 5,98 | 8,59 |

Legenda: V – Vidigueira; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; B – Borba; P – Portalegre; E – Évora.

1 – antepenúltima quinzena; 2 – penúltima quinzena; 3 – última quinzena de amostragem.

III.4.3. Evolução dos fenóis totais e das antocianinas totais

Ao longo do período de maturação considerado, foi ainda determinado, só para as castas tintas, a evolução do teor em antocianinas totais e o teor em fenóis totais, através do cálculo do Índice de Folin Ciocalteu. As curvas obtidas para a evolução destes dois parâmetros encontram-se nas figuras 3.11 e 3.12.

A observação das referidas curvas permite-nos afirmar que, apesar de pontuais decréscimos, as antocianinas totais e os fenóis totais apresentam uma tendência para um aumento ao longo do período de maturação considerado, verificando-se porém, um decréscimo na fase final da maturação. Este facto sugere que as antocianinas totais e os fenóis dos bagos apresentam um valor máximo antes da plena maturação, nos casos estudados.

O comportamento das duas curvas é muito semelhante, salvo alguns valores pontuais. De facto, entre os fenóis totais, as antocianinas são uma classe de compostos maioritária e a grande responsável pela cor das uvas tintas.

O estudo da evolução dos compostos responsáveis pela cor ao longo da maturação das uvas de castas diferentes tem sido realizado por vários autores recorrendo a técnicas de cromatografia líquida o que permite avaliar a evolução das diferentes antocianinas monoméricas nas películas das uvas. Jordão *et al.*, (1998) estudaram a evolução das antocianinas monoméricas em duas castas portuguesas, Castelão Francês e Touriga Nacional. O mesmo estudo havia sido também efectuado para a casta Cabernet Sauvignon por Darné em 1988. González-SanJosé e Diez (1992) estudaram as antocianinas durante a maturação de uvas de duas castas espanholas, Cencibel e Garnacha, e Lanaridis e Bena-Tzourou (1997) realizaram o mesmo estudo em cinco castas cultivadas na Grécia. Três clones da casta Shiraz foram estudados por Roggero *et al.*, (1986), mais uma vez durante a maturação.

No presente estudo a ideia subjacente foi a utilização de índices, que apesar de serem mais difíceis e morosos de medir que os tradicionais índices de maturação requerem equipamento mais usual e simples que os cromatógrafos, permitem a determinação de parâmetros de cor importantes e que podem ser tomados em linha de conta na determinação da data de vindima.

Não é usual, ainda, tomar estes parâmetros em consideração para a vindima, não pela importância de que se revestem, mas por serem parâmetros eventualmente mais difíceis de determinar em rotina. A atestar o interesse dos vitivinicultores nestes parâmetros estão já em desenvolvimento sensores capazes de medir índices de cor no campo.

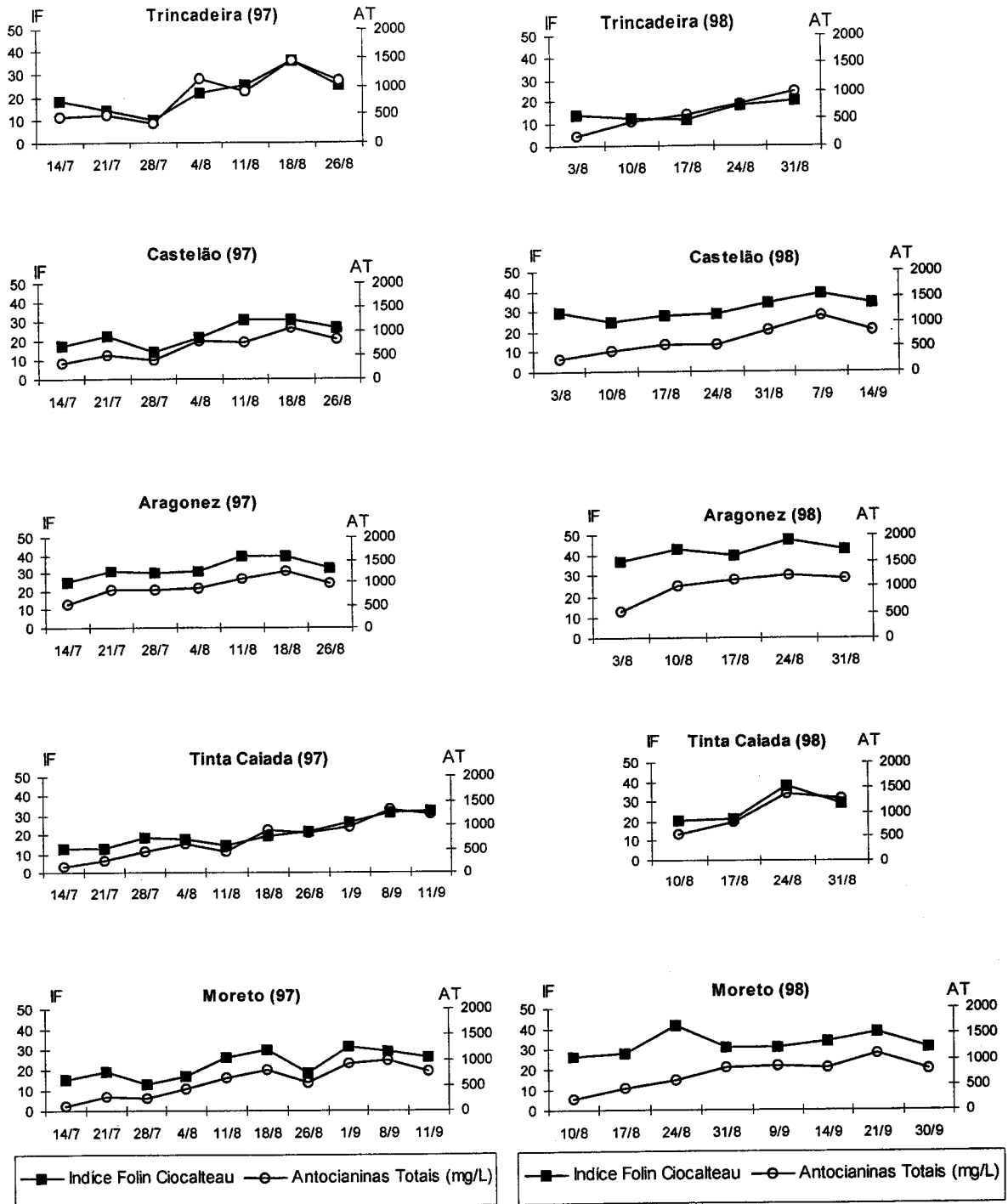


Figura 3.11 - Evolução das antocianinas totais e dos fenóis totais nas películas das uvas das diferentes castas tintas de Évora de nos anos de 1997 e 1998 – Ensaio 1

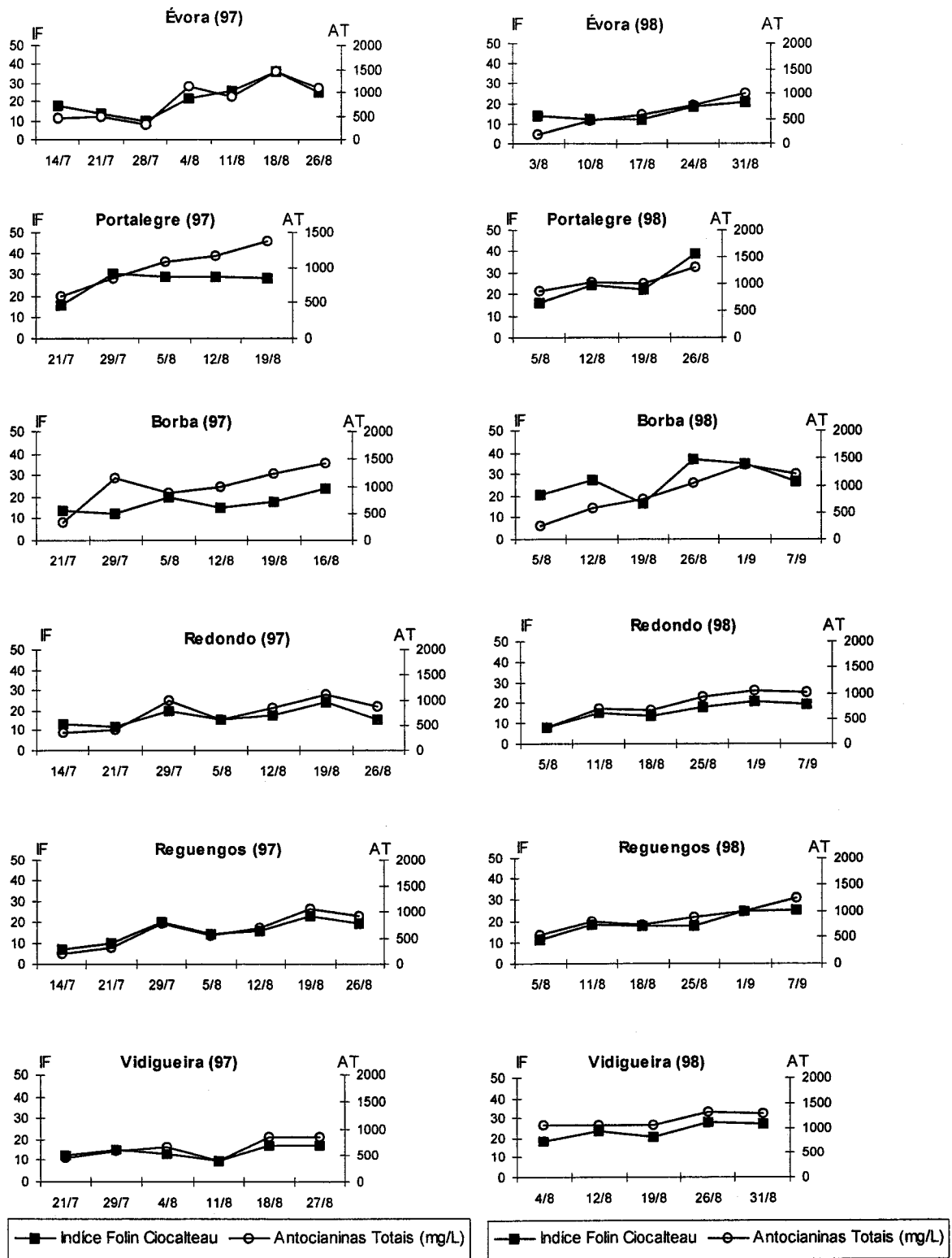


Figura 3.12 - Evolução das antocianinas totais e dos fenóis totais nas películas das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos anos de 1997 e 1998 – Ensaio 2

III.4.4. Evolução do ácido tartárico e málico durante a maturação

Nas figuras a seguir apresentadas (3.13 a 3.16) encontram-se esquematizadas as evoluções dos ácidos tartárico e málico durante os períodos de amostragem considerados.

Ao observarmos as curvas referentes à evolução dos ácidos tartárico e málico, verificamos que a tendência é sempre no sentido da diminuição do teor destes ácidos. O ácido tartárico é sempre superior quantitativamente ao ácido málico, excepto em algumas fases iniciais do período de amostragem. Também se nota uma maior constância dos teores em ácido tartárico ao longo do período de maturação considerado, em relação ao ácido málico que sofre decréscimos mais acentuados fundamentalmente no início do período de amostragem. A mesma observação foi também efectuada por Lamikanra *et al.*, (1995) ao estudarem a evolução dos ácidos orgânicos durante a maturação de uvas tintas "Muscadine".

III.4.5. Os ácidos orgânicos nas uvas à vindima

Os valores encontrados para os ácidos tartárico e málico das uvas à vindima encontram-se no quadro 3.9 para as diferentes castas do ensaio de Évora (ensaio 1), e no quadro 3.10 para as castas Roupeiro e Trincadeira provenientes das diferentes sub-regiões alentejanas (ensaio 2). Estes valores foram submetidos a uma análise de variância, em que o factor de variação foi a casta no primeiro ensaio e a região no segundo ensaio, para o mesmo ano. O factor ano foi também considerado, tendo-se comparado a mesma casta ou a mesma região nos dois anos em estudo. O teste de comparação de médias foi o Fisher LSD para $p \leq 0,05$. O programa estatístico utilizado foi o NCSS 6.0 para Windows.

Da observação dos valores apresentados no primeiro quadro verifica-se que nos dois anos em estudo foram as castas Arinto e Castelão as que apresentaram valores mais elevados de ácido tartárico, porém baixos valores de ácido málico. Os valores de ácido tartárico são mais baixos em 1998 do que em 1999. A casta Aragonez e a casta Moreto apresentam um teor baixo nestes dois ácidos. A influência do ano é notória com as castas em 1999 a apresentarem um teor em ácido tartárico significativamente superior às castas em 1998, quer para as castas brancas quer para as castas tintas. Já no caso do ácido málico parece que o factor ano tem uma menor influência, visto que nas castas brancas não há diferenças significativas entre as castas e nas castas tintas apenas existe uma diferença significativa nas castas Aragonez e Castelão.

López-Tamames *et al.*, (1996) ao estudarem os ácidos orgânicos em duas variedades de uva branca concluíram que o factor variedade não tem influência nos teores em ácidos tartárico e málico, mas o factor ano afecta significativamente o teor em ácido málico. No estudo aqui efectuado os resultados apontam exactamente no sentido contrário visto os teores em

ácido málico das castas brancas não terem variado com o ano e haver diferenças significativas entre castas.

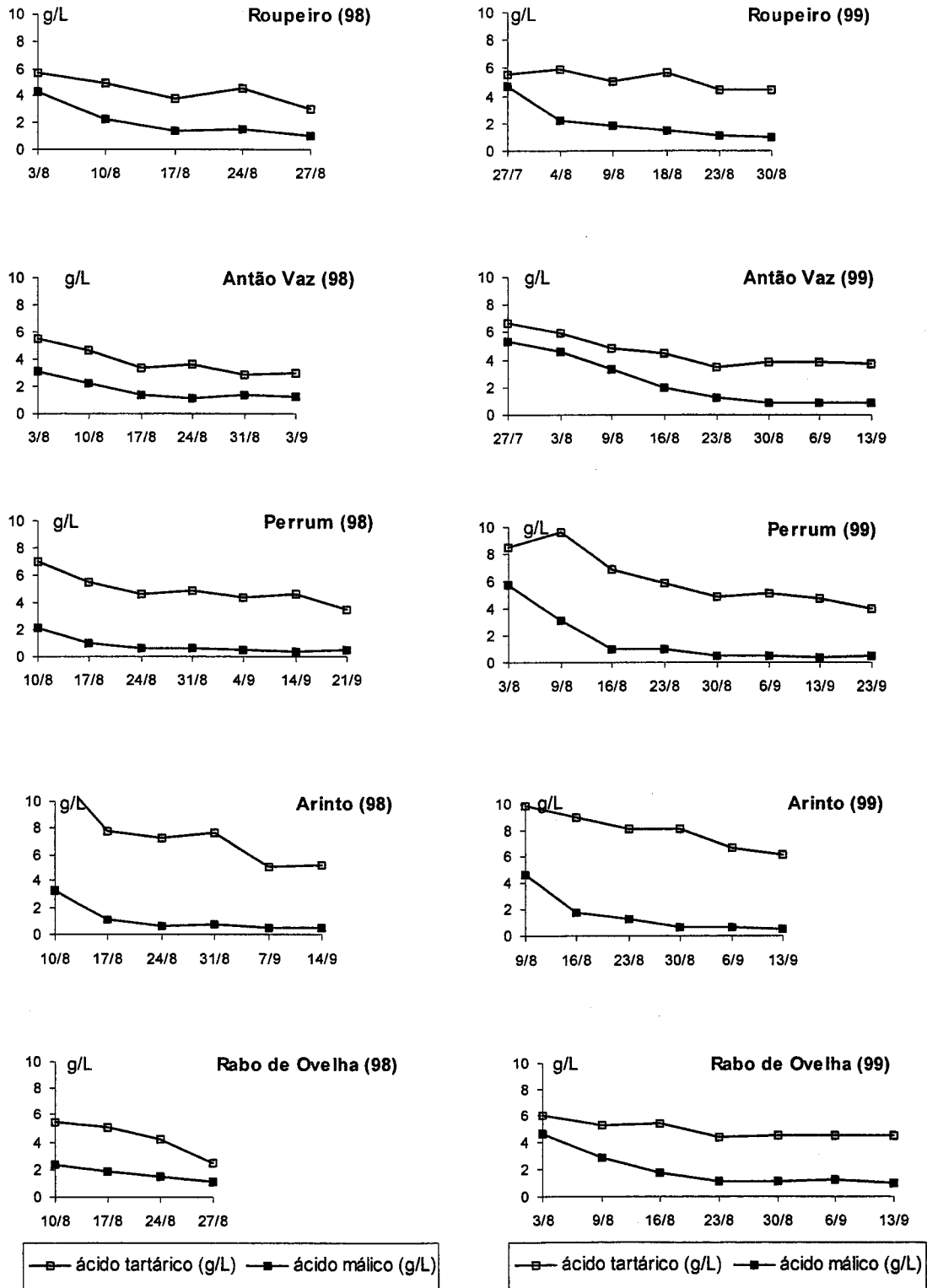


Figura 3.13 – Evolução dos ácidos tartárico e málico das uvas das diferentes castas brancas em Évora nos anos de 1998 e 1999 – Ensaio 1

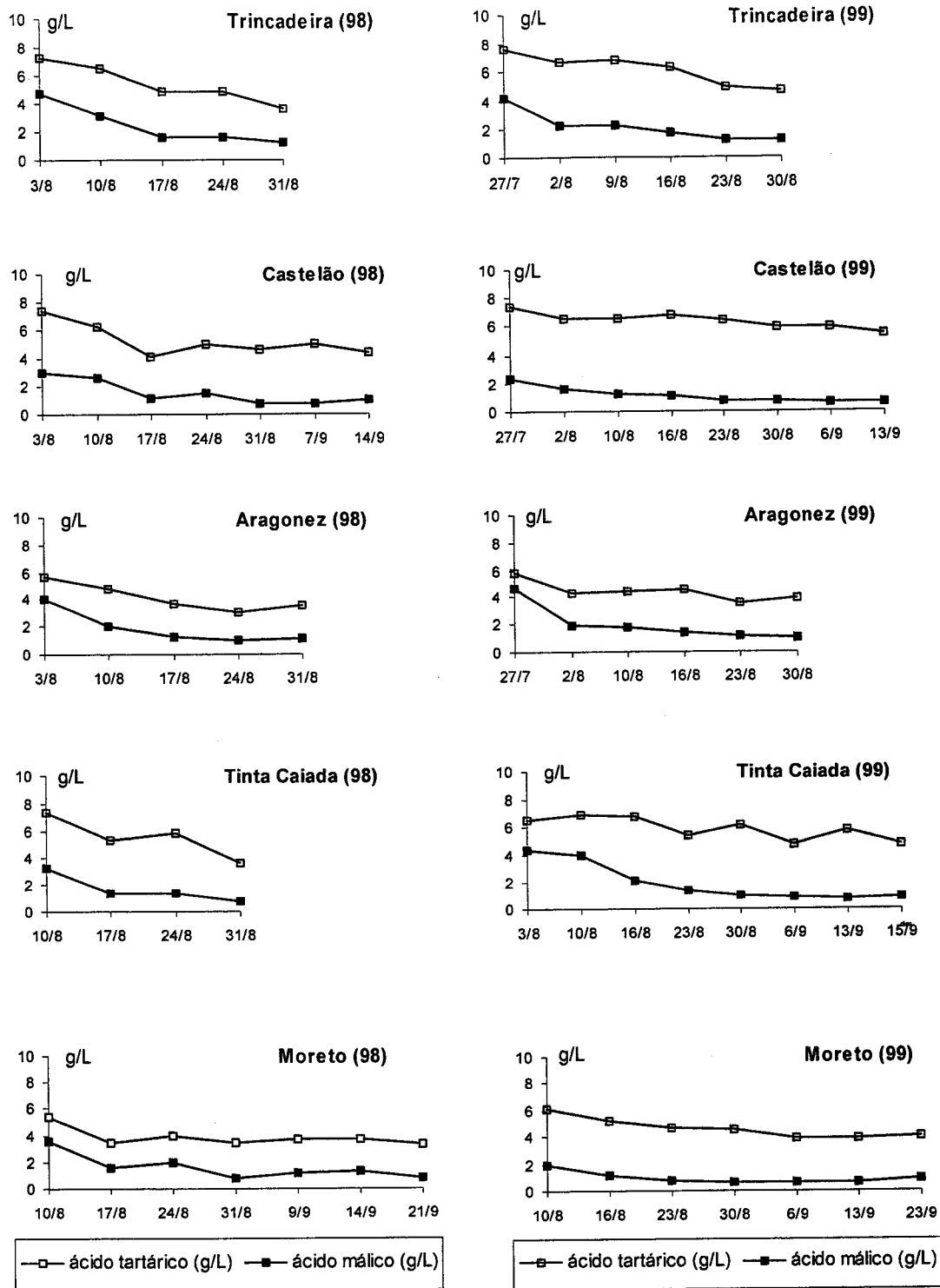


Figura 3.14 - Evolução dos ácidos tartárico e málico das uvas das diferentes castas tintas em Évora nos anos de 1998 e 1999 – Ensaio 1

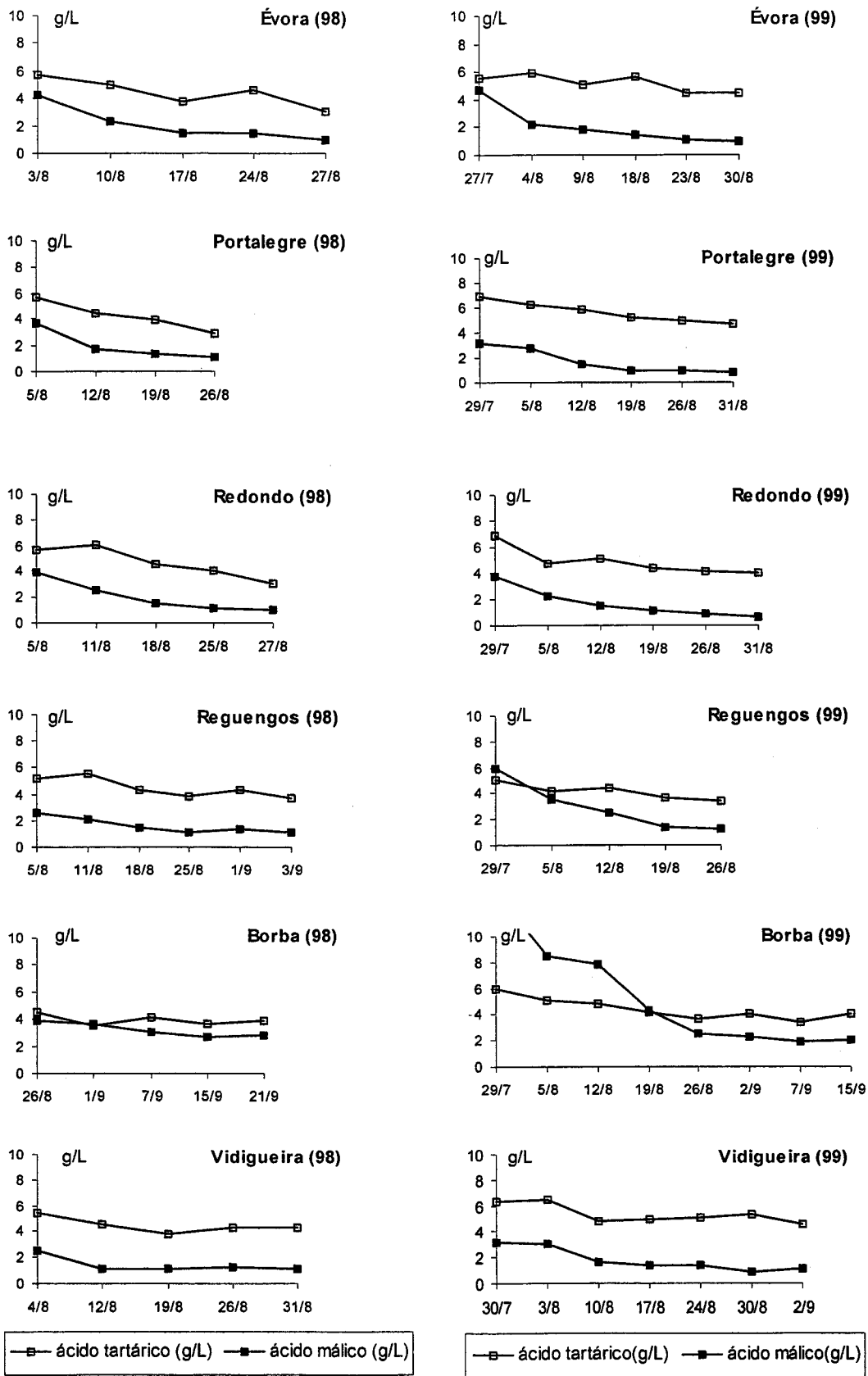


Figura 3.15 - Evolução dos ácidos tartárico e málico das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos anos de 1998 e 1999 – Ensaio 2

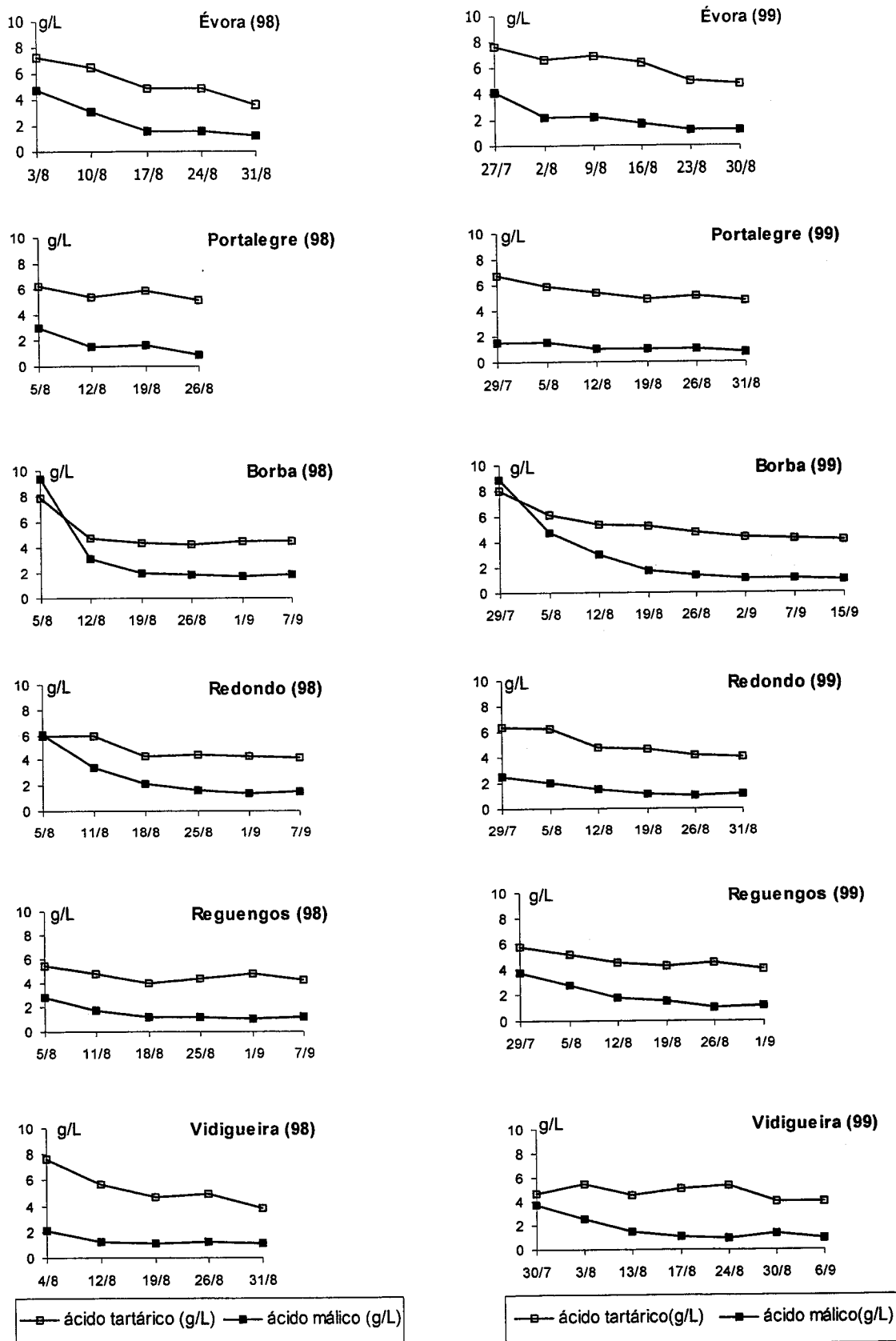


Figura 3.16 - Evolução dos ácidos tartárico e málico das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos anos de 1998 e 1999 – Ensaio 2

Quadro 3.9 – Teores em ácido tartárico e málico das uvas das diferentes castas brancas e tintas em Évora à vindima - Ensaio 1

| Ano | Castas | CASTAS BRANCAS | | Castas | CASTAS TINTAS | |
|------------------|--------|------------------------|---------------------|--------|------------------------|---------------------|
| | | Ác. Tartárico (g/L) | Ác. Málico (g/L) | | Ác. Tartárico (g/L) | Ác. Málico (g/L) |
| 1 9 9 8 | R | 3.06 ± 0.02 a | 0.97 ± 0.18 a | T | 3.64 ± 0.15 a | 1.24 ± 0.08 a |
| | AV | 3.03 ± 0.06 a | 1.22 ± 0.10 b | C | 4.32 ± 0.57 b | 0.95 ± 0.12 b |
| | Pr | 3.48 ± 0.23 a | 0.45 ± 0.04 c | Az | 3.57 ± 0.22 a | 1.10 ± 0.09 c |
| | A | 5.19 ± 0.12 b | 0.55 ± 0.05 c | TC | 3.64 ± 0.33 a | 0.81 ± 0.04 cb |
| | RO | 2.49 ± 0.53 c | 1.10 ± 0.30 ab | M | 3.33 ± 0.22 a | 0.81 ± 0.06 b |
| 1 9 9 9 | R | 4.48 ± 0.14 a* | 1.00 ± 0.12 a | T | 4.71 ± 0.47 a* | 1.24 ± 0.13 a |
| | AV | 3.64 ± 0.10 b* | 0.90 ± 0.09 a | C | 5.49 ± 0.81 c* | 0.64 ± 0.08 b* |
| | Pr | 4.05 ± 0.18 b* | 0.55 ± 0.07 b | Az | 3.87 ± 0.12 b | 0.95 ± 0.08 c* |
| | A | 6.13 ± 0.06 c* | 0.48 ± 0.10 b | TC | 4.69 ± 0.11 a* | 0.91 ± 0.06 c |
| | RO | 4.52 ± 0.16 a* | 1.03 ± 0.07 a | M | 4.01 ± 0.14 b | 0.90 ± 0.15 d |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha; T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonéz; TC - Tinta Caiada; M – Moreto.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna significam diferenças significativas entre castas a $p \leq 0,05$ para o mesmo ano. * na mesma coluna significa diferenças significativas entre anos a $p \leq 0,05$ para a mesma casta.

Quadro 3.10 – Teores em ácido tartárico e málico das uvas das castas Roupeiro e Trincadeira nas diferentes sub-regiões à vindima nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| Ano | Região | ROUPEIRO | | Região | TRINCADEIRA | |
|------------------|--------|------------------------|---------------------|--------|------------------------|---------------------|
| | | Ác. Tartárico (g/L) | Ác. Málico (g/L) | | Ác. Tartárico (g/L) | Ác. Málico (g/L) |
| 1 9 9 8 | E | 3.06 ± 0.02 a | 0.97 ± 0.18 a | E | 3.64 ± 0.15 a | 1.24 ± 0.08 a |
| | P | 2.94 ± 0.02 a | 1.16 ± 0.05 b | P | 5.09 ± 0.73 b | 0.94 ± 0.04 b |
| | B | 4.28 ± 0.34 b | 2.43 ± 0.18 c | B | 4.54 ± 0.17 ab | 1.88 ± 0.11 c |
| | Rd | 3.10 ± 0.24 a | 1.00 ± 0.06 ab | Rd | 4.20 ± 0.20 ab | 1.48 ± 0.07 d |
| | Rg | 3.74 ± 0.57 c | 1.11 ± 0.11 ab | Rg | 4.20 ± 0.10 ab | 1.24 ± 0.14 a |
| | V | 4.31 ± 0.16 b | 1.09 ± 0.02 ab | V | 3.83 ± 1.41 a | 1.17 ± 0.04 a |
| 1 9 9 9 | E | 4.48 ± 0.14 a* | 1.00 ± 0.12 a | E | 4.71 ± 0.47 a* | 1.24 ± 0.13 a |
| | P | 4.64 ± 0.17 a* | 0.83 ± 0.05 b* | P | 4.80 ± 0.40 a* | 0.69 ± 0.04 b* |
| | B | 4.04 ± 0.10 b | 1.96 ± 0.08 c* | B | 4.17 ± 0.20 b | 1.00 ± 0.10 c* |
| | Rd | 4.04 ± 0.04 b* | 0.67 ± 0.03 d* | Rd | 3.42 ± 0.17 c* | 1.12 ± 0.09 c* |
| | Rg | 3.45 ± 0.04 c | 1.32 ± 0.05 e* | Rg | 3.97 ± 0.13 b | 1.08 ± 0.05 c |
| | V | 4.51 ± 0.32 a | 1.16 ± 0.10 f | V | 3.98 ± 0.18 b | 0.99 ± 0.05 c |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna significam diferenças significativas entre regiões a $p \leq 0,05$ para o mesmo ano. * na mesma coluna significam diferenças significativas entre anos a $p \leq 0,05$ para a mesma sub-região.

No caso do ensaio 2 verifica-se que existem algumas diferenças significativas dos teores de ácidos tartárico e málico entre as mesmas castas nas diferentes sub-regiões, e

também na mesma região nos diferentes anos em estudo. Os teores em ácido tartárico não são significativamente diferentes nas castas provenientes de Borba, Reguengos e Vidigueira, quer nas castas brancas quer nas castas tintas. O Roupeiro de Borba apresenta porém, uma diferença significativa no teor em ácido málico quando se comparam os dois anos em estudo. A este facto não será alheia a diferença de grau de maturação entre esta casta nos dois anos, visto que em 1998 o grau brix era de 18,6 e em 1999 era de 22,3.

Também se observa uma diferença significativa nos teores em ácidos tartárico e málico no Roupeiro de Portalegre nos dois anos, sendo provavelmente a causa, a mesma apontada anteriormente. De facto o grau brix foi bastante diferente com valores de 23,1 em 1998 e 20,4 em 1999. Na casta Trincadeira também se verificam entre os dois anos algumas diferenças significativas, com os teores a serem mais baixos no ano de 1999.

III.4.6. A acidez total e o pH nas uvas à vindima

No quadro 3.11 a 3.14 encontram-se os valores relativos ao pH e à acidez total das amostras recolhidas na última data indicada nos quadros 2.1 e 2.2 (cap.II), que coincidiu com a data da vindima. Porque o teor alcoólico provável dos mostos é sempre um bom indicador do estado de maturação das uvas, juntamente com as características ácidas, optou-se por apresentar também este valor.

Quadro 3.11 – Acidez total e pH das uvas das diferentes castas brancas em Évora à vindima – Ensaio 1

| | 1997 | | | 1998 | | | 1999 | | |
|----|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| | Alc. | Ac.tot. | pH | Alc. | Ac.tot. | pH | Alc. | Ac.tot. | pH |
| R | 13.31 ± 0.12 | 4.08 ± 0.13 | 3.93 ± 0.03 | 12.35 ± 0.10 | 4.81 ± 0.05 | 3.94 ± 0.03 | 12.24 ± 0.07 | 4.64 ± 0.27 | 3.66 ± 0.04 |
| AV | 12.35 ± 0.29 | 4.05 ± 0.20 | 4.00 ± 0.04 | 12.25 ± 0.19 | 3.49 ± 0.16 | 4.10 ± 0.01 | 12.36 ± 0.57 | 3.87 ± 0.16 | 3.66 ± 0.06 |
| Pr | 11.55 ± 0.12 | 4.07 ± 0.18 | 3.54 ± 0.02 | 10.70 ± 0.35 | 3.29 ± 0.20 | 3.61 ± 0.07 | 9.60 ± 0.00 | 2.32 ± 0.00 | 3.72 ± 0.03 |
| A | 10.89 ± 0.57 | 6.13 ± 0.18 | 3.50 ± 0.01 | 11.85 ± 0.29 | 6.63 ± 0.03 | 3.31 ± 0.02 | 13.33 ± 0.17 | 6.53 ± 0.67 | 3.29 ± 0.13 |
| RO | 11.15 ± 0.06 | 4.31 ± 0.02 | 4.01 ± 0.01 | 11.60 ± 0.46 | 5.12 ± 0.22 | 3.87 ± 0.05 | 11.99 ± 0.71 | 5.00 ± 0.59 | 3.54 ± 0.10 |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha; Alc – teor alcoólico provável (%v/v); Ac.tot. – acidez total (g/L ác. tartárico)

Quadro 3.12 – Acidez total e pH das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões à vindima – Ensaio 2

| | 1997 | | | 1998 | | | 1999 | | |
|----|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| | Alc. | Ac.tot. | pH | Alc. | Ac.tot. | pH | Alc. | Ac.tot. | pH |
| E | 13.31 ± 0.12 | 4.08 ± 0.13 | 3.93 ± 0.03 | 12.35 ± 0.10 | 4.81 ± 0.05 | 3.94 ± 0.03 | 12.24 ± 0.07 | 4.64 ± 0.27 | 3.66 ± 0.04 |
| P | 12.68 ± 1.01 | 4.17 ± 0.13 | 3.72 ± 0.02 | 13.90 ± 0.58 | 5.02 ± 0.04 | 3.77 ± 0.07 | 11.80 ± 0.23 | 4.96 ± 0.05 | 3.45 ± 0.04 |
| B | 10.80 ± 0.46 | 6.19 ± 0.02 | 3.61 ± 0.01 | 10.50 ± 0.00 | 6.49 ± 0.03 | 3.45 ± 0.01 | 12.85 ± 0.06 | 6.30 ± 0.10 | 3.29 ± 0.03 |
| Rd | 10.05 ± 0.40 | 4.13 ± 0.01 | 3.81 ± 0.00 | 12.30 ± 0.58 | 4.63 ± 0.03 | 3.87 ± 0.01 | 11.58 ± 0.10 | 4.12 ± 0.10 | 3.32 ± 0.01 |
| Rg | 12.20 ± 0.81 | 4.26 ± 0.00 | 3.88 ± 0.03 | 12.33 ± 0.25 | 3.81 ± 0.06 | 3.87 ± 0.06 | 11.34 ± 0.32 | 4.85 ± 0.35 | 3.39 ± 0.02 |
| V | 13.25 ± 0.30 | 4.11 ± 0.05 | 3.89 ± 0.06 | 11.55 ± 0.17 | 3.92 ± 0.04 | 3.90 ± 0.03 | 11.93 ± 0.61 | 4.64 ± 0.12 | 3.59 ± 0.05 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira; Alc – teor alcoólico provável (%v/v); Ac.tot. – acidez total (g/L ác. tartárico)

Os valores apresentados mostram que existe uma grande variação de valores quer entre as diferentes castas brancas quer na mesma casta para os diferentes anos. As castas Antão Vaz e Rabo de Ovelha foram as duas castas que mantiveram uma maior constância nos valores de álcool provável nos três anos em estudo. A casta Perrum apresentou sempre um baixo teor alcoólico especialmente nos dois últimos anos. O Roupeiro de Borba, nos dois primeiros anos também apresentou um baixo teor alcoólico provável. A casta Arinto é a que apresenta sempre valores altos de acidez total, mesmo quando o seu teor em álcool provável é também alto, o que de certa forma indicia que a acidez elevada é uma característica desta casta branca. Nas outras castas em estudo os valores de acidez elevados estão relacionados com baixos teores em álcool provável. Os valores de pH destas uvas variam entre 3,29 e os 4,10.

Quadro 3.13 – Acidez total e pH das uvas das diferentes castas tintas em Évora à vindima – Ensaio 1

| | 1997 | | | 1998 | | | 1999 | | |
|-----------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| | Alc. | Ac.tot. | pH | Alc. | Ac.tot. | pH | Alc. | Ac.tot. | pH |
| T | 13.26 ± 0.08 | 4.14 ± 0.17 | 3.91 ± 0.01 | 12.35 ± 0.29 | 4.46 ± 0.07 | 3.78 ± 0.04 | 12.83 ± 0.73 | 4.87 ± 0.19 | 3.79 ± 0.03 |
| C | 12.10 ± 0.35 | 4.52 ± 0.20 | 3.66 ± 0.10 | 12.45 ± 0.17 | 4.27 ± 0.06 | 3.64 ± 0.06 | 12.73 ± 0.05 | 5.15 ± 0.20 | 3.60 ± 0.01 |
| Az | 12.88 ± 0.14 | 3.56 ± 0.04 | 4.03 ± 0.06 | 12.50 ± 0.35 | 3.06 ± 0.08 | 4.09 ± 0.03 | 12.29 ± 0.20 | 4.00 ± 0.40 | 3.69 ± 0.03 |
| TC | 11.73 ± 0.15 | 4.70 ± 0.08 | 3.70 ± 0.01 | 11.80 ± 0.12 | 5.31 ± 0.23 | 3.63 ± 0.03 | 12.93 ± 0.40 | 4.51 ± 0.13 | 3.56 ± 0.00 |
| M | 9.85 ± 0.06 | 3.74 ± 0.07 | 3.77 ± 0.03 | 11.70 ± 0.12 | 3.07 ± 0.01 | 3.96 ± 0.03 | 8.85 ± 0.00 | 2.47 ± 0.01 | 3.95 ± 0.01 |

Legenda: **T** – Trincadeira; **C** – Castelão; **Az** – Aragonéz; **TC** - Tinta Caiada; **M** – Moreto; **Alc** – teor alcoólico provável (%v/v); **Ac.tot.** – acidez total (g/L ác. tartárico).

Quadro 3.14 – Acidez total e pH das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões à vindima – Ensaio 2

| | 1997 | | | 1998 | | | 1999 | | |
|-----------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| | Alc. | Ac.tot. | pH | Alc. | Ac.tot. | pH | Alc. | Ac.tot. | pH |
| E | 13.26 ± 0.08 | 4.14 ± 0.17 | 3.91 ± 0.01 | 12.35 ± 0.29 | 4.46 ± 0.07 | 3.78 ± 0.04 | 12.83 ± 0.73 | 4.87 ± 0.19 | 3.79 ± 0.03 |
| P | 13.35 ± 0.23 | 5.02 ± 0.07 | 3.64 ± 0.02 | 14.80 ± 0.58 | 5.65 ± 0.12 | 3.79 ± 0.12 | 13.60 ± 0.69 | 5.10 ± 0.49 | 3.38 ± 0.05 |
| B | 12.60 ± 0.29 | 4.76 ± 0.01 | 3.68 ± 0.01 | 11.73 ± 0.05 | 5.45 ± 0.34 | 3.79 ± 0.09 | 11.80 ± 1.39 | 4.94 ± 0.41 | 3.31 ± 0.13 |
| Rd | 10.25 ± 0.98 | 5.96 ± 0.01 | 3.72 ± 0.05 | 13.00 ± 0.26 | 4.30 ± 0.11 | 3.73 ± 0.06 | 11.40 ± 0.23 | 4.29 ± 0.59 | 3.43 ± 0.05 |
| Rg | 10.40 ± 0.52 | 4.56 ± 0.01 | 3.77 ± 0.00 | 11.05 ± 0.24 | 3.66 ± 0.12 | 3.83 ± 0.01 | 11.88 ± 0.39 | 4.36 ± 0.22 | 3.62 ± 0.04 |
| V | 10.10 ± 0.23 | 4.58 ± 0.11 | 3.72 ± 0.03 | 11.15 ± 0.06 | 5.17 ± 0.06 | 3.86 ± 0.04 | 11.78 ± 0.32 | 4.60 ± 0.13 | 3.56 ± 0.05 |

Legenda: **E** – Évora; **P** – Portalegre; **B** – Borba; **Rd** - Redondo; **Rg** - Reguengos; **Alc** – teor alcoólico provável (%v/v); **Ac.tot.** – acidez total (g/L ác. tartárico).

Nas castas tintas obtivemos uma menor variação entre os anos, considerando a mesma casta. A Trincadeira de Portalegre foi a casta com maiores teores em álcool provável, nos três anos e o Moreto foi a casta com menor teor de álcool provável, também nos três anos. As castas Aragonéz e Moreto foram as que apresentaram uma acidez total mais baixa. O pH é mais uma vez o parâmetro mais constante, variando entre 3,31 e 4,09.

III.4.7. Características físico-químicas dos mostos

As características físico-químicas gerais dos mostos utilizados para as microvinificações encontram-se indicadas nos quadros 3.15 a 3.18. Convém referir que, apesar de termos efectuado o acompanhamento da maturação das uvas, a data da vindima foi determinada pela vindima efectuada pelo agricultor proprietário da vinha.

Da observação das características dos mostos que foram vinificados, podemos constatar que existem algumas diferenças de comportamento da mesma casta nas diversas sub-regiões vitivinícolas. Assim, em Portalegre tanto a casta Roupeiro como a casta Trincadeira atingem um grau de maturação maior mais cedo. Foram sempre, nos três anos as primeiras a serem vindimadas e sempre com valores de álcool provável elevados. Já o Roupeiro de Borba, dadas as características desta região é sempre o que mais dificuldade tem e mais tempo precisa para se obter um teor em álcool provável elevado. O Moreto e o Perrum são castas com as quais dificilmente se obtém um teor elevado de açúcares, e apresentam uma acidez total muito baixa. O Aragonez é uma casta que apresenta sempre uma acidez total baixa. No ano de 1998 não foi possível efectuar a vindima da casta Roupeiro em Borba e da casta Trincadeira na Vidigueira por absoluta falta de uvas.

Quadro 3.15 – Características dos mostos das diferentes castas brancas em Évora – Ensaio 1

| Casta | 1997 | | | 1998 | | | 1999 | | |
|-------|----------|---------|------|----------|---------|------|----------|---------|------|
| | Alc.prov | Ac.tot. | pH | Alc.prov | Ac.tot. | pH | Alc.prov | Ac.tot. | pH |
| R | 12.2 | 4.43 | 3.82 | 12.90 | 4.84 | 3.95 | 12.70 | 4.68 | 3.47 |
| AV | 11.1 | 4.75 | 3.83 | 12.80 | 3.82 | 4.05 | 12.45 | 3.97 | 3.69 |
| Pr | 11.4 | 4.50 | 3.48 | 10.60 | 3.42 | 3.52 | 9.45 | 2.93 | 3.50 |
| A | 11.6 | 6.39 | 3.54 | 12.45 | 3.81 | 3.73 | 13.45 | 6.00 | 3.23 |
| RO | 11.4 | 4.57 | 3.96 | 12.05 | 5.63 | 3.81 | 12.00 | 4.24 | 3.60 |

Legenda: R – Roupeiro ; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo-de-Ovelha.

Alc.Prov – álcool provável (%v/v); Ac.tot. – acidez total (g ácido tartárico/L)

Quadro 3.16 – Características dos mostos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| Região | 1997 | | | 1998 | | | 1999 | | |
|--------|----------|---------|------|----------|---------|------|----------|---------|------|
| | Alc.prov | Ac.tot. | pH | Alc.prov | Ac.tot. | pH | Alc.prov | Ac.tot. | pH |
| E | 12.2 | 4.43 | 3.82 | 12.90 | 4.84 | 3.95 | 12.70 | 4.68 | 3.47 |
| P | 13.6 | 4.11 | 3.79 | 13.20 | 5.13 | 3.79 | 13.20 | 5.44 | 3.34 |
| B | 11.5 | 6.19 | 3.61 | | | | 11.50 | 5.27 | 3.29 |
| Rd | 12.4 | 4.13 | 3.81 | 12.20 | 4.75 | 3.84 | 11.65 | 5.11 | 3.45 |
| Rg | 12.5 | 4.26 | 3.88 | 12.05 | 4.02 | 3.84 | 13.25 | 4.94 | 3.65 |
| V | 13.4 | 4.38 | 3.86 | 11.90 | 4.13 | 3.90 | 12.15 | 5.42 | 3.56 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V – Vidigueira

Alc.Prov – álcool provável (%v/v); Ac.tot. – acidez total (g ácido tartárico/L)

Quadro 3.17 – Características dos mostos das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| Casta | 1997 | | | 1998 | | | 1999 | | |
|-------|----------|---------|------|----------|---------|------|----------|---------|------|
| | Alc.prov | Ac.tot. | pH | Alc.prov | Ac.tot. | pH | Alc.prov | Ac.tot. | pH |
| T | 12.9 | 4.42 | 3.87 | 13.37 | 5.75 | 3.68 | 13.70 | 5.08 | 3.59 |
| C | 12.3 | 4.85 | 3.68 | 12.10 | 4.35 | 3.63 | 13.00 | 5.58 | 3.45 |
| Az | 12.3 | 4.25 | 3.82 | 13.25 | 3.65 | 3.94 | 12.75 | 3.50 | 4.08 |
| TC | 11.7 | 5.41 | 3.69 | 12.70 | 5.32 | 3.65 | 12.90 | 4.58 | 3.59 |
| M | 11.5 | 4.14 | 3.85 | 11.37 | 5.53 | 3.88 | 9.40 | 3.50 | 3.68 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC – Tinta Caiada; M – Moreto;

Alc.Prov – álcool provável (%v/v); Ac.tot. – acidez total (g ácido tartárico/L)

Quadro 3.18 – Características dos mostos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| Região | 1997 | | | 1998 | | | 1999 | | |
|--------|----------|---------|------|----------|---------|------|----------|---------|------|
| | Alc.prov | Ac.tot. | pH | Alc.prov | Ac.tot. | pH | Alc.prov | Ac.tot. | pH |
| E | 12.9 | 4.42 | 3.87 | 13.37 | 5.75 | 3.68 | 13.70 | 5.08 | 3.59 |
| P | 13.6 | 5.53 | 3.73 | 13.20 | 5.89 | 3.69 | 13.20 | 5.44 | 3.34 |
| B | 12.5 | 4.76 | 3.68 | 12.00 | 5.49 | 3.51 | 11.50 | 5.28 | 3.29 |
| Rd | 11.8 | 5.96 | 3.67 | 13.00 | 5.70 | 3.62 | 11.65 | 5.11 | 3.45 |
| Rg | 10.7 | 4.56 | 3.77 | 12.35 | 4.09 | 3.76 | 13.25 | 4.94 | 3.64 |
| V | 10.4 | 5.36 | 3.79 | | | | 12.15 | 5.42 | 3.55 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V – Vidigueira;

Alc.Prov – álcool provável (%v/v); Ac.tot. – acidez total (g ácido tartárico/L).

Da comparação dos valores apresentados para a última colheita de uvas (quadros 3.11 e 3.12) e os valores agora apresentados para os mostos que se vinificaram, verificam-se algumas diferenças pontuais, mas de uma forma geral a avaliação do teor em álcool provável e as medições efectuadas para a acidez total e o pH nas amostras de bagos apresentam-se como um método fiável para avaliar a altura óptima de colheita de uvas para a vindima.

III.4.8. Caracterização geral físico-química dos vinhos

Nos quadros que a seguir se apresentam (3.19 a 3.22) encontram-se os valores obtidos para a análise físico-química sumária efectuada aos vinhos. De salientar que no ano de 1998 não se obtiveram os vinhos Trincadeira da Vidigueira e Roupeiro de Borba, por total escassez de uvas. Também em 1998 as uvas da casta Trincadeira de Portalegre encontravam-se muito afectadas por oídio e mildio. Todas as restantes uvas apresentavam um bom estado sanitário.

Considera-se que o sulfuroso livre dos vinhos deve apresentar um teor de cerca de 30 mg/L para prevenir oxidações e ataques de microorganismos patogénicos. Todos os vinhos que apresentavam valores inferiores foram novamente corrigidos. O sulfuroso total tem como limites legais 210mg/l para os vinhos brancos e 160 mg/l para os vinhos tintos. Todos os vinhos apresentam valores inferiores a este limite. Os açúcares redutores devem ser inferiores a 5 g/L o que também se verifica nestes vinhos, excepto o Roupeiro de Portalegre nos anos de 1998 e 1999. O teor alcoólico dos vinhos VQPRD encontra-se também legislado devendo ser maior ou

igual a 11% ou 11,5% caso sejam vinhos brancos ou tintos. Embora se trate neste trabalho de vinhos obtidos por microvinificações, quase sempre o teor alcoólico é igual ou superior a estes valores.

O extracto seco não redutor apresenta como valor mínimo legal 16 g/L para os vinhos brancos e 18 g/L para os vinhos tintos. Este parâmetro poderá estar relacionado com as características das castas. A casta Roupeiro apresenta sempre um extracto seco não redutor baixo. Também a casta Perrum apresenta sempre valores baixos deste parâmetro.

A acidez total tem como valor mínimo 3,5 g/L (expresso em ácido tartárico). De salientar que a acidez destes vinhos não foi corrigida, por isso se encontram valores inferiores a este limite. Em geral, as castas na região do Alentejo originam vinhos com acidez baixa, o que os torna "chatos" na boca. A acidez volátil tem como limite máximo legal 1,2 g/L (expressa em ácido acético). Este parâmetro está mais relacionado com a tecnologia do que com as características das castas. Neste estudo todos os vinhos apresentam valores inferiores a este limite.

Dos valores apresentados salientamos o baixo teor alcoólico do vinho da casta Perrum em 1999, que também apresenta um baixo valor de extracto seco total. O vinho Arinto de 1999 apresenta um valor elevado para os açúcares redutores. Também em 1999 o vinho Roupeiro de Borba se destaca pela elevada acidez total e o vinho Rabo de Ovelha pela elevada acidez volátil.

Quadro 3.19 – Características gerais dos vinhos tintos das diferentes castas em Évora – Ensaio 1

| Ano | Casta | SO ₂ | | massa | álcool | açúcares | extracto seco | | | acidez | | pH |
|------|-------|-----------------|-------|--------------------------------------|--------|-----------|---------------|---------|-------|---------|------|------|
| | | livre | total | volúmica | %v/v | Redutores | total | não red | total | volátil | fixa | |
| | | mg/l | | ρ ₂₀ (g/cm ³) | %v/v | g/l | g/l | | | g/l (*) | | |
| 1997 | T | 42 | 162 | 0,9931 | 13,10 | 2,7 | 30,7 | 28,0 | 4,64 | 0,36 | 4,19 | 3,80 |
| | C | 21 | 85 | 0,9925 | 12,23 | 1,9 | 26,7 | 24,8 | 4,53 | 0,44 | 3,98 | 3,73 |
| | Az | 23 | 79 | 0,9930 | 12,60 | 1,6 | 29,2 | 27,6 | 3,61 | 0,45 | 3,05 | 4,13 |
| | TC | 17 | 81 | 0,9938 | 11,70 | 2,7 | 28,7 | 26,0 | 5,10 | 0,45 | 4,54 | 3,55 |
| | M | 16 | 69 | 0,9946 | 10,48 | 1,9 | 26,8 | 24,9 | 3,81 | 0,48 | 3,21 | 3,99 |
| 1998 | T | 33 | 80 | 0,9920 | 13,45 | 2,8 | 28,9 | 26,1 | 4,05 | 0,60 | 3,30 | 4,00 |
| | C | 35 | 74 | 0,9910 | 12,95 | 1,8 | 24,9 | 23,2 | 3,77 | 0,60 | 3,02 | 3,90 |
| | Az | 16 | 68 | 0,9938 | 13,00 | 1,6 | 32,3 | 30,7 | 2,80 | 0,92 | 1,65 | 4,60 |
| | TC | 42 | 73 | 0,9926 | 12,50 | 1,9 | 27,7 | 25,8 | 4,09 | 0,65 | 3,35 | 3,91 |
| | M | 26 | 76 | 0,9928 | 11,60 | 2,1 | 25,5 | 23,4 | 3,63 | 0,54 | 2,96 | 4,02 |
| 1999 | T | 50 | 73 | 0,9918 | 14,00 | 1,8 | 30,2 | 28,5 | 3,89 | 0,55 | 3,21 | 4,22 |
| | C | 41 | 64 | 0,9921 | 12,80 | 1,8 | 27,5 | 25,7 | 4,35 | 0,55 | 3,67 | 3,86 |
| | Az | 6 | 39 | 0,9925 | 12,60 | 1,3 | 27,8 | 26,4 | 3,93 | 0,54 | 3,25 | 4,09 |
| | TC | 34 | 55 | 0,9919 | 13,20 | 1,8 | 28,1 | 26,3 | 4,98 | 0,46 | 4,41 | 3,84 |
| | M | 7 | 42 | 0,9930 | 9,78 | 1,5 | 20,3 | 18,7 | 3,75 | 0,51 | 3,12 | 3,76 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC – Tinta Caiada; M – Moreto.

(*) acidez total e fixa expressas em ácido tartárico; acidez volátil expressa em ácido acético.

Quadro 3.20 – Características gerais dos vinhos tintos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões –
Ensaio 2

| Ano | Região | SO ₂ | | massa | álcool | açúcares | extracto seco | | acidez | | pH | |
|------|--------|-----------------|-------|--------------------------------------|--------|-----------|---------------|---------|--------|---------|------|------|
| | | livre | total | volúmica | | Redutores | total | não red | total | volátil | | fixa |
| | | mg/l | | ρ ₂₀ (g/cm ³) | %v/v | g/l | | g/l | | g/l (*) | | |
| 1997 | E | 42 | 162 | 0,9931 | 13,10 | 2,7 | 30,7 | 28,0 | 4,64 | 0,36 | 4,19 | 3,80 |
| | P | 10 | 73 | 0,9933 | 14,25 | 3,0 | 35,0 | 32,0 | 4,89 | 0,44 | 4,34 | 3,82 |
| | B | 14 | 78 | 0,9918 | 12,70 | 1,4 | 26,7 | 25,3 | 4,11 | 0,43 | 3,58 | 3,92 |
| | Rd | 10 | 107 | 0,9965 | 12,20 | 3,1 | 30,5 | 27,4 | 4,56 | 0,49 | 3,95 | 3,82 |
| | Rg | 11 | 97 | 0,9932 | 11,20 | 2,4 | 25,3 | 22,9 | 4,42 | 0,50 | 3,79 | 3,72 |
| | V | 18 | 90 | 0,9963 | 10,20 | 3,0 | 30,3 | 27,2 | 4,73 | 0,57 | 4,02 | 3,82 |
| 1998 | E | 33 | 80 | 0,9920 | 13,45 | 2,8 | 28,9 | 26,1 | 4,05 | 0,60 | 3,30 | 4,00 |
| | P | 13 | 68 | 0,9924 | 13,70 | 2,4 | 30,7 | 28,3 | 4,08 | 0,57 | 3,37 | 3,91 |
| | B | 33 | 84 | 0,9922 | 12,55 | 1,5 | 26,9 | 25,4 | 4,29 | 0,52 | 3,64 | 3,98 |
| | Rd | 34 | 85 | 0,9921 | 13,65 | 2,5 | 30,0 | 27,5 | 4,35 | 0,56 | 3,65 | 3,96 |
| | Rg | 37 | 74 | 0,9926 | 12,55 | 2,1 | 28,0 | 25,9 | 4,11 | 0,41 | 3,59 | 3,98 |
| 1999 | E | 50 | 73 | 0,9918 | 14,00 | 1,8 | 30,2 | 28,5 | 3,89 | 0,55 | 3,21 | 4,22 |
| | P | 50 | 73 | 0,9907 | 14,00 | 2,1 | 27,3 | 25,2 | 5,26 | 0,69 | 4,40 | 3,65 |
| | B | 32 | 69 | 0,9917 | 12,00 | 1,3 | 24,1 | 22,8 | 4,85 | 0,51 | 4,17 | 3,79 |
| | Rd | 36 | 81 | 0,9915 | 12,18 | 1,4 | 24,0 | 22,1 | 4,76 | 0,69 | 3,89 | 3,86 |
| | Rg | 24 | 44 | 0,9911 | 13,98 | 1,6 | 28,3 | 26,7 | 4,29 | 0,49 | 3,69 | 4,04 |
| | V | 48 | 61 | 0,9922 | 12,23 | 1,8 | 26,1 | 24,3 | 4,57 | 0,52 | 3,93 | 3,74 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V – Vidigueira.

(*) acidez total e fixa expressas em ácido tartárico; acidez volátil expressa em ácido acético.

Quadro 3.21 – Características gerais dos vinhos brancos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões –
Ensaio 2

| Ano | Região | SO ₂ | | massa | álcool | açúcares | extracto seco | | acidez | | pH | |
|------|--------|-----------------|-------|--------------------------------------|--------|-----------|---------------|---------|--------|---------|------|------|
| | | livre | total | volúmica | | Redutores | total | não red | total | volátil | | fixa |
| | | mg/l | | ρ ₂₀ (g/cm ³) | %v/v | g/l | | g/l | | g/l (*) | | |
| 1997 | E | 33 | 92 | 0,9888 | 13,13 | 1,1 | 19,8 | 18,7 | 4,70 | 0,29 | 4,34 | 3,73 |
| | P | 44 | 111 | 0,9881 | 14,00 | 3,6 | 20,5 | 16,9 | 3,98 | 0,27 | 3,65 | 3,64 |
| | B | 44 | 124 | 0,9895 | 12,20 | 1,5 | 18,8 | 17,3 | 5,38 | 0,31 | 4,99 | 3,44 |
| | Rd | 43 | 99 | 0,9883 | 13,40 | 1,2 | 19,2 | 17,9 | 4,42 | 0,47 | 4,34 | 3,56 |
| | Rg | 38 | 103 | 0,9881 | 13,60 | 1,7 | 19,5 | 17,8 | 4,43 | 0,44 | 3,88 | 3,74 |
| | V | 45 | 93 | 0,9877 | 14,50 | 1,3 | 21,0 | 19,7 | 4,42 | 0,36 | 3,97 | 3,80 |
| 1998 | E | 32 | 124 | 0,9899 | 13,75 | 3,6 | 24,4 | 20,8 | 3,99 | 0,37 | 3,53 | 3,96 |
| | P | 25 | 128 | 0,9907 | 13,75 | 6,0 | 26,5 | 20,5 | 4,21 | 0,25 | 3,90 | 3,67 |
| | Rd | 44 | 122 | 0,9897 | 13,00 | 2,8 | 21,9 | 19,2 | 3,83 | 0,22 | 3,56 | 3,67 |
| | Rg | 40 | 103 | 0,9885 | 12,88 | 2,1 | 18,3 | 16,2 | 3,87 | 0,26 | 3,55 | 3,75 |
| | V | 24 | 112 | 0,9889 | 12,58 | 1,4 | 18,5 | 17,1 | 3,42 | 0,20 | 3,17 | 3,86 |
| 1999 | E | 36 | 84 | 0,9892 | 13,30 | 4,3 | 21,4 | 17,1 | 3,86 | 0,21 | 3,59 | 3,72 |
| | P | 39 | 81 | 0,9888 | 13,80 | 5,4 | 21,9 | 16,5 | 4,45 | 0,37 | 3,98 | 3,41 |
| | B | 28 | 61 | 0,9884 | 12,98 | 0,9 | 18,4 | 17,5 | 6,09 | 0,33 | 5,67 | 3,37 |
| | Rd | 41 | 77 | 0,9895 | 12,50 | 4,2 | 19,8 | 15,7 | 3,84 | 0,23 | 3,55 | 3,51 |
| | Rg | 35 | 89 | 0,9889 | 12,53 | 2,4 | 18,3 | 15,9 | 4,40 | 0,22 | 4,13 | 3,61 |
| | V | 31 | 81 | 0,9885 | 12,90 | 1,9 | 18,3 | 16,4 | 3,82 | 0,29 | 3,47 | 3,77 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V – Vidigueira.

(*) acidez total e fixa expressas em ácido tartárico; acidez volátil expressa em ácido acético.

Quadro 3.22 – Características gerais dos vinhos brancos das diferentes castas em Évora – Ensaio1

| Ano | Casta | SO ₂ | | massa volúmica ρ ₂₀ (g/cm ³) | álcool %v/v | açúcares Redutores g/l | extracto seco | | | acidez | | pH |
|------|-------|-----------------|-------|---|----------------|------------------------------|---------------|---------|-------|---------|------|------|
| | | livre | total | | | | total | não red | total | volátil | fixa | |
| | | mg/l | | g/l | g/l | g/l | g/l (*) | | | | | |
| 1997 | R | 33 | 92 | 0,9888 | 13,13 | 1,1 | 19,8 | 18,7 | 4,70 | 0,29 | 4,34 | 3,73 |
| | AV | 45 | 130 | 0,9906 | 12,00 | 1,6 | 21,4 | 19,8 | 4,68 | 0,14 | 4,50 | 3,77 |
| | Pr | 44 | 117 | 0,9896 | 12,23 | 2,3 | 19,4 | 17,1 | 4,97 | 0,19 | 4,73 | 3,26 |
| | A | 39 | 126 | 0,9899 | 12,48 | 2,3 | 20,9 | 18,6 | 4,72 | 0,20 | 4,47 | 3,37 |
| | RO | 43 | 127 | 0,9904 | 12,00 | 1,4 | 20,6 | 19,2 | 4,41 | 0,17 | 4,19 | 3,67 |
| 1998 | R | 32 | 124 | 0,9899 | 13,75 | 3,6 | 24,4 | 20,8 | 3,99 | 0,37 | 3,53 | 3,96 |
| | AV | 29 | 101 | 0,9893 | 13,30 | 2,0 | 21,6 | 19,6 | 3,35 | 0,03 | 2,99 | 4,11 |
| | Pr | 21 | 104 | 0,9911 | 11,65 | 5,9 | 21,6 | 15,7 | 3,72 | 0,02 | 3,47 | 3,29 |
| | A | 31 | 101 | 0,9904 | 12,80 | 4,6 | 22,9 | 18,4 | 5,22 | 0,03 | 4,82 | 3,23 |
| | RO | 34 | 96 | 0,9908 | 12,70 | 2,3 | 23,7 | 21,4 | 4,65 | 0,39 | 4,17 | 3,73 |
| 1999 | R | 36 | 84 | 0,9892 | 13,30 | 4,3 | 21,4 | 17,1 | 3,86 | 0,21 | 3,59 | 3,72 |
| | AV | 34 | 82 | 0,9881 | 13,40 | 1,8 | 18,8 | 17,0 | 3,53 | 0,44 | 2,98 | 3,83 |
| | Pr | 36 | 107 | 0,9906 | 10,30 | 1,1 | 15,9 | 14,8 | 4,45 | 0,19 | 4,21 | 3,27 |
| | A | 25 | 76 | 0,9916 | 13,68 | 9,0 | 28,8 | 18,3 | 5,31 | 0,32 | 4,91 | 3,19 |
| | RO | 25 | 65 | 0,9888 | 12,98 | 1,7 | 19,3 | 17,6 | 4,03 | 0,72 | 3,13 | 3,89 |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo-de-Ovelha.

(*) acidez total e fixa expressas em ácido tartárico; acidez volátil expressa em ácido acético.

Nos vinhos tintos são os vinhos da casta Moreto de 1997 e 1999 e o vinho Trincadeira da Vidigueira de 1997 que apresentam os teores mais baixos de teor alcoólico. Em relação às características ácidas verifica-se um valor anormalmente baixo da acidez total e da acidez fixa no vinho Aragonéz de 1998, que também apresenta o maior pH de todos os vinhos em estudo.

III.4.9. Os ácidos orgânicos nos vinhos

Com a utilização do método atrás descrito foram doseados os ácidos tartárico, málico, láctico, cítrico e succínico nos vinhos em estudo. Os resultados obtidos encontram-se nos quadros 3.23 a 3.26.

As castas Arinto e Perrum originaram os vinhos com teores mais elevados de ácido tartárico nos três anos em estudo. Este ácido não é sempre o mais abundante, verificando-se no vinho da casta Roupeiro que o ácido málico tem valores superiores. O mesmo se verifica nos vinhos Antão Vaz de 1997 e 1998. Os teores de ácido málico são superiores aos do ácido láctico, o que é uma consequência da tecnologia dos vinhos brancos onde a fermentação maloláctica apesar de poder ocorrer numa determinada extensão não é fomentada. Convém ainda salientar que os vinhos Rabo de Ovelha apresentaram os teores em ácido cítrico mais elevados.

Em relação aos vinhos tintos do ensaio de Évora (quadro 3.24) os teores de ácido láctico são, como seria de esperar, superiores aos de ácido málico, que por vezes nem existe em quantidades detectáveis. Este ácido, conjuntamente com o tartárico, são os mais abundantes nos vinhos estudados.

Quadro 3.23 – Teores em ácidos orgânicos (g/L) dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora
- Ensaio 1

| Ano | Ácidos | R | AV | Pr | A | RO |
|------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1997 | Tartárico | 1.22 ± 0.09 | 1.28 ± 0.06 | 2.65 ± 0.03 | 2.15 ± 0.23 | 1.21 ± 0.15 |
| | Málico | 1.74 ± 0.03 | 1.76 ± 0.02 | 0.87 ± 0.07 | 1.21 ± 0.03 | 1.69 ± 0.32 |
| | Láctico | 0.67 ± 0.02 | 0.44 ± 0.07 | 0.62 ± 0.04 | 0.50 ± 0.05 | 0.81 ± 0.13 |
| | Cítrico | 0.56 ± 0.06 | 0.60 ± 0.03 | 0.50 ± 0.06 | 0.72 ± 0.06 | 0.98 ± 0.11 |
| | Succínico | 0.49 ± 0.07 | 0.33 ± 0.03 | 0.34 ± 0.01 | 0.41 ± 0.06 | 0.29 ± 0.02 |
| 1998 | Tartárico | 0.85 ± 0.03 | 0.93 ± 0.04 | 2.13 ± 0.03 | 2.61 ± 0.05 | 1.16 ± 0.07 |
| | Málico | 1.72 ± 0.02 | 1.38 ± 0.09 | 0.44 ± 0.01 | 0.62 ± 0.07 | 1.25 ± 0.26 |
| | Láctico | 0.53 ± 0.04 | 0.32 ± 0.05 | 0.21 ± 0.01 | 0.39 ± 0.08 | 0.41 ± 0.02 |
| | Cítrico | 0.29 ± 0.03 | 0.74 ± 0.02 | 0.31 ± 0.02 | 0.51 ± 0.06 | 1.22 ± 0.10 |
| | Succínico | 0.31 ± 0.03 | 0.24 ± 0.06 | 0.50 ± 0.14 | 0.23 ± 0.03 | 0.38 ± 0.06 |
| 1999 | Tartárico | 1.32 ± 0.02 | 1.51 ± 0.05 | 3.04 ± 0.08 | 4.24 ± 0.13 | 1.67 ± 0.05 |
| | Málico | 1.56 ± 0.03 | 1.05 ± 0.05 | 0.69 ± 0.05 | 0.61 ± 0.05 | 1.40 ± 0.03 |
| | Láctico | 0.23 ± 0.03 | 0.47 ± 0.05 | 0.17 ± 0.01 | 0.38 ± 0.04 | 0.42 ± 0.03 |
| | Cítrico | 0.49 ± 0.03 | 0.32 ± 0.03 | 0.15 ± 0.02 | 0.56 ± 0.04 | 1.47 ± 0.07 |
| | Succínico | 0.36 ± 0.02 | 0.38 ± 0.02 | 0.46 ± 0.09 | 0.48 ± 0.06 | 0.39 ± 0.03 |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha.

Quadro 3.24 – Teores em ácidos orgânicos (g/L) dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1.

| Ano | Ácidos | T | C | Az | TC | M |
|------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1997 | Tartárico | 1.41 ± 0.04 | 1.92 ± 0.10 | 1.51 ± 0.02 | 2.47 ± 0.00 | 2.05 ± 0.00 |
| | Málico | 0.61 ± 0.13 | nd | nd | nd | nd |
| | Láctico | 1.21 ± 0.17 | 1.85 ± 0.13 | 1.17 ± 0.01 | 1.50 ± 0.06 | 1.24 ± 0.04 |
| | Cítrico | 0.31 ± 0.09 | 0.20 ± 0.01 | 0.25 ± 0.03 | 0.31 ± 0.01 | 0.34 ± 0.01 |
| | Succínico | 0.27 ± 0.07 | 1.02 ± 0.05 | 0.64 ± 0.13 | 0.80 ± 0.00 | 0.62 ± 0.04 |
| 1998 | Tartárico | 1.43 ± 0.01 | 1.18 ± 0.04 | 1.38 ± 0.13 | 1.30 ± 0.01 | 0.77 ± 0.03 |
| | Málico | 0.56 ± 0.03 | nd | 0.40 ± 0.02 | 0.49 ± 0.02 | 0.30 ± 0.03 |
| | Láctico | 1.27 ± 0.03 | 1.22 ± 0.02 | 1.69 ± 0.12 | 1.19 ± 0.09 | 1.51 ± 0.03 |
| | Cítrico | 0.17 ± 0.01 | nd | 0.59 ± 0.02 | 0.52 ± 0.03 | 0.40 ± 0.04 |
| | Succínico | 0.77 ± 0.03 | 0.80 ± 0.03 | 0.14 ± 0.02 | 0.13 ± 0.01 | 0.60 ± 0.08 |
| 1999 | Tartárico | 1.85 ± 0.06 | 2.48 ± 0.02 | 2.07 ± 0.01 | 1.60 ± 0.05 | 2.15 ± 0.01 |
| | Málico | 0.18 ± 0.02 | 0.19 ± 0.03 | 0.39 ± 0.03 | 0.10 ± 0.01 | 0.29 ± 0.01 |
| | Láctico | 2.71 ± 0.10 | 1.23 ± 0.02 | 1.96 ± 0.19 | 1.92 ± 0.07 | 1.14 ± 0.02 |
| | Cítrico | 0.27 ± 0.06 | 0.89 ± 0.01 | 0.17 ± 0.01 | nd | 0.58 ± 0.16 |
| | Succínico | 0.79 ± 0.05 | 0.72 ± 0.10 | 0.83 ± 0.05 | 1.11 ± 0.05 | 0.71 ± 0.07 |

Legenda: T – Trincadeira; Az – Aragonez; C – Castelão; TC - Tinta Caiada; M – Moreto;
nd – não detectado.

Nos vinhos Roupeiro das diferentes sub-regiões (quadro 3.25), os teores em ácido málico são quase sempre superiores aos teores em ácido tartárico, sendo a grande excepção o vinho Roupeiro de Portalegre de 1999, que não só apresenta um valor elevado de ácido tartárico como apresenta o mais baixo valor de ácido málico. Nestes vinhos convém mencionar os valores obtidos de ácido láctico. Apesar de estes vinhos não terem realizado a fermentação

maloláctica, encontram-se valores superiores a 1 g/L em ácido láctico em dois vinhos, de Portalegre 1998 e Borba 1997.

Quadro 3.25 – Teores dos ácidos orgânicos (g/L) dos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2

| Ano | Ácidos | E | P | B | Rd | Rg | V |
|------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1997 | Tartárico | 1.22 ± 0.09 | 1.00 ± 0.00 | 1.54 ± 0.10 | 1.19 ± 0.06 | 1.37 ± 0.08 | 1.01 ± 0.02 |
| | Málico | 1.74 ± 0.03 | 1.44 ± 0.09 | 1.78 ± 0.02 | 1.14 ± 0.09 | 1.28 ± 0.10 | 1.27 ± 0.23 |
| | Láctico | 0.67 ± 0.02 | 0.68 ± 0.02 | 1.77 ± 0.08 | 0.39 ± 0.06 | 0.45 ± 0.06 | 0.44 ± 0.05 |
| | Cítrico | 0.56 ± 0.06 | 0.28 ± 0.04 | 0.23 ± 0.02 | 0.90 ± 0.14 | 0.25 ± 0.03 | 0.89 ± 0.14 |
| | Succínico | 0.49 ± 0.07 | 0.43 ± 0.03 | 0.30 ± 0.05 | 0.44 ± 0.04 | 0.22 ± 0.09 | 0.44 ± 0.05 |
| 1998 | Tartárico | 0.85 ± 0.03 | 1.12 ± 0.13 | | 1.03 ± 0.12 | 0.90 ± 0.01 | 1.02 ± 0.03 |
| | Málico | 1.72 ± 0.02 | 1.59 ± 0.20 | | 1.25 ± 0.17 | 1.50 ± 0.12 | 1.23 ± 0.04 |
| | Láctico | 0.53 ± 0.04 | 1.05 ± 0.02 | | 0.54 ± 0.08 | 0.38 ± 0.02 | 0.39 ± 0.05 |
| | Cítrico | 0.29 ± 0.03 | 0.88 ± 0.02 | | 0.43 ± 0.02 | 0.33 ± 0.02 | 0.43 ± 0.02 |
| | Succínico | 0.31 ± 0.03 | 0.35 ± 0.01 | | 0.41 ± 0.22 | 0.46 ± 0.02 | 0.31 ± 0.04 |
| 1999 | Tartárico | 1.32 ± 0.02 | 2.38 ± 0.01 | 1.52 ± 0.04 | 0.97 ± 0.01 | 1.26 ± 0.04 | 1.55 ± 0.15 |
| | Málico | 1.56 ± 0.03 | 0.84 ± 0.02 | 3.45 ± 0.03 | 0.88 ± 0.01 | 1.98 ± 0.05 | 1.48 ± 0.13 |
| | Láctico | 0.23 ± 0.03 | 0.19 ± 0.03 | 0.38 ± 0.03 | 0.25 ± 0.05 | 0.33 ± 0.07 | 0.42 ± 0.05 |
| | Cítrico | 0.49 ± 0.03 | 0.18 ± 0.01 | 0.25 ± 0.02 | 0.18 ± 0.04 | 0.11 ± 0.01 | 0.23 ± 0.01 |
| | Succínico | 0.36 ± 0.02 | 0.54 ± 0.02 | 0.47 ± 0.04 | 0.58 ± 0.03 | 0.48 ± 0.07 | 0.38 ± 0.02 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira

Quadro 3.26 – Teores dos ácidos orgânicos (g/L) dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2

| Ano | Ácidos | E | P | B | Rd | Rg | V |
|------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1997 | Tartárico | 1.42 ± 0.04 | 1.61 ± 0.01 | 1.99 ± 0.07 | 1.62 ± 0.00 | 1.84 ± 0.01 | 1.96 ± 0.19 |
| | Málico | 0.61 ± 0.13 | 0.34 ± 0.02 | 0.28 ± 0.04 | 0.22 ± 0.03 | 0.22 ± 0.00 | 0.40 ± 0.07 |
| | Láctico | 1.21 ± 0.17 | 1.24 ± 0.35 | 1.33 ± 0.16 | 1.84 ± 0.09 | 1.62 ± 0.24 | 0.85 ± 0.10 |
| | Cítrico | 0.31 ± 0.09 | 0.49 ± 0.12 | 0.25 ± 0.05 | 0.24 ± 0.01 | 0.17 ± 0.02 | 1.08 ± 0.22 |
| | Succínico | 0.27 ± 0.07 | 0.66 ± 0.15 | 0.80 ± 0.04 | 0.94 ± 0.16 | 0.78 ± 0.28 | 0.39 ± 0.03 |
| 1998 | Tartárico | 1.43 ± 0.01 | 1.17 ± 0.03 | 1.28 ± 0.03 | 0.81 ± 0.02 | 0.88 ± 0.02 | |
| | Málico | 0.56 ± 0.03 | 0.72 ± 0.03 | 0.54 ± 0.05 | 0.77 ± 0.02 | 0.41 ± 0.01 | |
| | Láctico | 1.27 ± 0.03 | 1.38 ± 0.04 | 2.11 ± 0.04 | 1.48 ± 0.12 | 1.57 ± 0.02 | |
| | Cítrico | 0.17 ± 0.01 | 0.37 ± 0.05 | 0.70 ± 0.03 | 0.14 ± 0.01 | 0.12 ± 0.01 | |
| | Succínico | 0.77 ± 0.03 | 0.78 ± 0.23 | nd | 1.01 ± 0.08 | 1.19 ± 0.06 | |
| 1999 | Tartárico | 1.85 ± 0.06 | 1.77 ± 0.05 | 1.82 ± 0.03 | 1.39 ± 0.04 | 1.27 ± 0.02 | 2.05 ± 0.15 |
| | Málico | 0.18 ± 0.02 | 0.23 ± 0.01 | 0.19 ± 0.01 | 0.16 ± 0.04 | 0.17 ± 0.01 | 0.25 ± 0.05 |
| | Láctico | 2.71 ± 0.10 | 1.94 ± 0.13 | 2.20 ± 0.06 | 1.87 ± 0.01 | 1.78 ± 0.03 | 1.45 ± 0.07 |
| | Cítrico | 0.27 ± 0.06 | 0.62 ± 0.01 | 0.96 ± 0.22 | 0.24 ± 0.02 | 0.25 ± 0.01 | 0.86 ± 0.01 |
| | Succínico | 0.79 ± 0.05 | 1.02 ± 0.05 | 0.89 ± 0.06 | 0.79 ± 0.09 | 0.96 ± 0.04 | 0.85 ± 0.07 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira;
nd – não detectado.

Os vinhos tintos da casta Trincadeira das diferentes sub-regiões (quadro 3.26) revelaram teores mais elevados para os ácidos málico e tartárico e teores mais modestos de ácido málico e cítrico. Os teores de ácido succínico aparentam ter uma maior contribuição para o total dos ácidos orgânicos no caso dos vinhos tintos.

III.4.10. Os elementos minerais nos vinhos

Para além dos parâmetros acima descritos foram também doseados nos vinhos em estudo os seus teores em elementos minerais como o sódio, o cálcio, o magnésio, o potássio, o ferro, o cobre e o zinco. A inclusão desta análise no presente estudo tem duas vertentes. Os elementos minerais podem ser utilizados para discriminar vinhos provenientes de diferentes regiões e por outro lado existe pouca informação sobre o teor destes elementos em vinhos alentejanos. Os elementos minerais foram já usados para caracterizar vinhos de diferentes regiões de França (Sudraud *et al.*, 1994), da Galiza (Herrero-Latorre e Medina, 1990; Latorre *et al.*, 1992), de Rioja (Gonzales-Larraina *et al.*, 1987) e da Comunidade de Valência (Lizama *et al.*, 1997) em Espanha, dos países da Mercosul (Rizzon *et al.*, 1997) e da Grécia (Voulgaropoulos e Soulis, 1987), (Soulis *et al.*, 1989). Os metais pesados, incluindo o cobre o ferro e o zinco foram determinados em vinhos da Alemanha (Bergner e Lang, 1970), Itália (Castelli *et al.*, 1974), Hungria (Ferenczy e Laszlo, 1978) e Croácia (Dikanovic-Lucan *et al.*, 1992). Vinhos brancos de Melbourne, Austrália, também foram estudados (Sauvage *et al.*, 2002). Costa *et al.*, (2000) estudaram os metais em vinhos do Norte de Portugal, e Lima (2000) quantificou vários elementos minerais em vinhos dos Açores.

Nos quadros a seguir apresentados (3.27 a 3.30) encontram-se os valores obtidos para estas determinações.

Os teores de potássio, cálcio, magnésio e ferro são, em média mais elevados nos vinhos tintos do que nos vinhos brancos devido às diferentes tecnologias empregues no seu fabrico. As substâncias minerais extraídas pela planta do solo estão localizadas principalmente nas partes sólidas das uvas, como as grainhas e as películas, enquanto o mosto é mais pobre (Esteban *et al.*, 1999).

O potássio encontra-se nos vinhos sobretudo na forma de bitartrato de potássio, um composto instável que precipita a baixas temperaturas formando depósitos cristalinos. Os teores médios de potássio encontrados nos vinhos foram de 718 mg/L e 1243 mg/L respectivamente para os vinhos brancos e para os vinhos tintos. Os vinhos de Borba foram os que apresentaram um teor mais baixo deste elemento.

Os valores médios de magnésio encontrados são de 70,51 mg/L e 79,03 mg/L para os vinhos brancos e para os vinhos tintos, sendo os vinhos da Vidigueira que apresentam os teores mais elevados.

Em relação aos teores de ferro, cobre e zinco encontrados, eles estão de acordo com o teor referido por outros autores para vinhos do Norte de Portugal (Costa *et al.*, 2000). Os teores

médios do ferro são de 1,58 mg/L e 2,58 mg/L, os de cobre são de 1,16 mg/L e 0,70 mg/L e os de zinco são de 0,87 mg/L e 0,88 mg/L, respectivamente para os vinhos brancos e para os vinhos tintos.

O ferro pode provocar nos vinhos dois tipos de casse pela formação de complexos insolúveis com os fosfatos ou os taninos.

Quadro 3.27 – Os elementos minerais (mg/L) dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora – Ensaio 1

| Ano | Casta | K | Mg | Ca | Na | Fe | Cu | Zn |
|------|-------|---------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 1997 | R | 878,33 | 75,00 | 51,90 | 35,00 | 1,00 | 0,95 | 1,35 |
| | AV | 970,00 | 65,33 | 53,13 | 28,42 | 1,36 | 1,03 | 1,03 |
| | Pr | 556,67 | 69,00 | 41,90 | 44,58 | 1,50 | 0,25 | 0,60 |
| | A | 610,00 | 65,33 | 48,67 | 23,25 | 1,45 | 0,98 | 1,07 |
| | RO | 921,67 | 63,67 | 51,63 | 20,75 | 1,73 | 0,66 | 0,61 |
| 1998 | R | 1176,67 | 85,33 | 49,47 | 40,83 | 2,70 | 2,34 | 1,34 |
| | AV | 1003,33 | 77,33 | 36,00 | 25,42 | 2,75 | 1,36 | 1,01 |
| | Pr | 403,33 | 62,33 | 51,83 | 23,58 | 1,93 | 0,66 | 0,68 |
| | A | 366,67 | 71,33 | 59,90 | 26,25 | 2,88 | 0,78 | 0,89 |
| | RO | 1005,00 | 70,67 | 56,77 | 21,25 | 1,80 | 1,21 | 0,81 |
| 1999 | R | 651,67 | 85,67 | 40,57 | 33,33 | 1,26 | 2,93 | 1,06 |
| | AV | 683,33 | 66,33 | 36,17 | 19,07 | 1,00 | 0,81 | 0,65 |
| | Pr | 471,67 | 58,33 | 54,57 | 21,08 | 1,15 | 1,35 | 0,50 |
| | A | 348,33 | 79,00 | 50,27 | 15,83 | 1,02 | 0,75 | 0,56 |
| | RO | 750,0 | 77,0 | 37,67 | 21,00 | 0,60 | 0,81 | 0,52 |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo-de-Ovelha.

Quadro 3.28 – Os elementos minerais (mg/L) dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| Ano | Casta | K | Mg | Ca | Na | Fe | Cu | Zn |
|------|-------|---------|--------|-------|--------|------|------|------|
| 1997 | T | 1290,00 | 75,67 | 74,00 | 11,77 | 1,43 | 0,35 | 1,51 |
| | C | 1306,67 | 81,67 | 79,27 | 10,23 | 3,30 | 0,00 | 0,61 |
| | Az | 1776,67 | 80,00 | 64,07 | 13,87 | 3,46 | 0,23 | 0,52 |
| | TC | 920,00 | 101,25 | 79,73 | 19,33 | 3,75 | 0,10 | 0,68 |
| | M | 1470,00 | 86,00 | 69,30 | 16,87 | 3,41 | 0,20 | 0,73 |
| 1998 | T | 1173,33 | 87,33 | 71,53 | 47,92 | 3,46 | 1,69 | 1,73 |
| | C | 1300,00 | 92,67 | 46,67 | 68,00 | 1,88 | 0,52 | 0,73 |
| | Az | 2204,17 | 88,33 | 44,23 | 143,75 | 2,67 | 0,49 | 0,87 |
| | TC | 1306,67 | 93,00 | 50,53 | 19,37 | 3,66 | 0,70 | 0,80 |
| | M | 1510,00 | 67,33 | 63,43 | 35,00 | 2,47 | 0,42 | 0,52 |
| 1999 | T | 1530,00 | 56,00 | 53,57 | 8,48 | 2,30 | 2,03 | 1,11 |
| | C | 1006,67 | 110,42 | 55,67 | 20,83 | 2,66 | 0,95 | 0,98 |
| | Az | 1523,33 | 103,33 | 63,70 | 22,00 | 2,09 | 1,00 | 0,91 |
| | TC | 1083,33 | 117,50 | 55,77 | 9,37 | 2,08 | 2,06 | 1,48 |
| | M | 903,33 | 83,33 | 63,80 | 10,97 | 2,45 | 1,13 | 0,82 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC – Tinta Caiada; M – Moreto.

A ocorrência destas casses está relacionada com a concentração de ferro nos vinhos e está dependente do pH e do potencial redox do meio. As casses férricas podem ocorrer num

intervalo de pH entre os 2,7 e os 3,7, com um máximo aos 3,3. A concentração a partir da qual poderá ocorrer uma casse é cerca de 3 mg/L (Eschnauer e Gortges, 1998). Alguns vinhos tintos de 1997 apresentam valores acima deste limite, embora o valor médio seja inferior.

Quadro 3.29 – Os elementos minerais (mg/L) dos vinhos da casta Roupeiro das diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| Ano | Região | K | Mg | Ca | Na | Fe | Cu | Zn |
|------|--------|---------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 1997 | E | 878,33 | 75,00 | 51,90 | 35,00 | 1,00 | 0,95 | 1,35 |
| | P | 688,33 | 65,33 | 47,60 | 15,75 | 2,22 | 1,23 | 0,94 |
| | B | 676,67 | 70,00 | 56,10 | 13,67 | 0,98 | 0,70 | 1,18 |
| | Rd | 596,67 | 70,67 | 49,17 | 20,17 | 0,84 | 0,83 | 0,87 |
| | Rg | 723,33 | 69,33 | 51,93 | 20,33 | 0,84 | 0,85 | 0,64 |
| | V | 843,33 | 75,33 | 46,07 | 18,33 | 0,86 | 0,96 | 0,82 |
| 1998 | E | 1176,67 | 85,33 | 49,47 | 40,83 | 2,70 | 2,34 | 1,34 |
| | P | 870,00 | 71,67 | 51,93 | 10,42 | 2,20 | 1,61 | 1,38 |
| | Rd | 890,00 | 77,00 | 53,63 | 20,67 | 3,00 | 3,61 | 1,75 |
| | Rg | 718,67 | 75,33 | 40,07 | 9,92 | 2,87 | 1,03 | 0,63 |
| | V | 995,00 | 80,00 | 41,87 | 15,25 | 1,69 | 1,29 | 0,71 |
| 1999 | E | 651,67 | 85,67 | 40,57 | 33,33 | 1,26 | 2,93 | 1,06 |
| | P | 435,00 | 68,00 | 42,30 | 11,58 | 1,28 | 1,02 | 0,74 |
| | B | 613,33 | 59,67 | 61,50 | 10,13 | 1,15 | 0,94 | 0,62 |
| | Rd | 516,67 | 72,67 | 43,63 | 11,25 | 1,02 | 0,77 | 0,65 |
| | Rg | 673,33 | 70,67 | 49,23 | 12,67 | 1,52 | 0,61 | 0,90 |
| | V | 725,00 | 76,33 | 37,77 | 10,92 | 1,12 | 1,25 | 0,73 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V – Vidigueira;

Quadro 3.30 – Os elementos minerais (mg/L) dos vinhos da casta Trincadeira das diferentes sub-regiões - Ensaio 2

| Ano | Região | K | Mg | Ca | Na | Fe | Cu | Zn |
|------|--------|---------|--------|--------|-------|------|------|------|
| 1997 | E | 1290,00 | 75,67 | 74,00 | 11,77 | 1,43 | 0,35 | 1,51 |
| | P | 1266,67 | 102,08 | 95,77 | 34,58 | 3,59 | 0,74 | 1,19 |
| | B | 980,00 | 74,00 | 50,00 | 14,07 | 2,25 | 0,17 | 0,87 |
| | Rd | 1130,00 | 61,33 | 104,30 | 12,97 | 2,90 | 0,10 | 0,68 |
| | Rg | 920,00 | 67,67 | 64,70 | 10,73 | 1,88 | 0,17 | 0,44 |
| | V | 1036,67 | 64,67 | 91,47 | 12,57 | 2,79 | 1,65 | 0,97 |
| 1998 | E | 1173,33 | 87,33 | 71,53 | 47,92 | 3,46 | 1,69 | 1,73 |
| | P | 1396,67 | 75,67 | 93,50 | 3,65 | 2,81 | 0,42 | 0,87 |
| | B | 1260,00 | 72,67 | 80,73 | 4,33 | 2,33 | 1,21 | 0,67 |
| | Rd | 1396,67 | 75,67 | 93,50 | 3,65 | 2,81 | 0,42 | 0,87 |
| | Rg | 1363,33 | 75,00 | 90,47 | 4,13 | 2,51 | 0,48 | 0,62 |
| 1999 | E | 1530,00 | 56,00 | 53,57 | 8,48 | 2,30 | 2,03 | 1,11 |
| | P | 1053,33 | 41,00 | 73,23 | 5,63 | 2,38 | 0,86 | 0,63 |
| | B | 963,33 | 52,00 | 80,60 | 5,10 | 1,09 | 0,40 | 0,70 |
| | Rd | 1053,33 | 41,00 | 73,23 | 5,63 | 2,38 | 0,86 | 0,63 |
| | Rg | 1223,33 | 47,67 | 77,20 | 6,10 | 1,56 | 0,54 | 0,64 |
| | V | 1033,33 | 84,17 | 67,97 | 7,45 | 2,50 | 0,49 | 0,97 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V – Vidigueira;

A casse cúprica aparece em condições de redução do meio, mas volta a desaparecer em condições de oxidação, ao contrário do que acontece com a casse férrica. A concentração limite de cobre nos vinhos para o aparecimento desta casse situa-se entre os 0,3 e os 0,5 mg/L (Eschnauer e Gortges, 1998). Curvelo Garcia (1988) refere que a casse cúprica poderá ocorrer quando se verificam teores elevados de cobre nos vinhos (1mg/L), baixo potencial de oxidação redução, caso de vinhos em garrafa, e presença significativa de dióxido de enxofre. Os vinhos em estudo excedem, em alguns casos, o valor de 1 mg/L.

Os valores acima apresentados foram sujeitos a uma análise em componentes principais. Para o efeito foram agrupados todos os vinhos brancos por um lado, e todos os vinhos tintos por outro. Na figura 3.19 encontram-se representados, no plano definido pelas duas primeiras componentes principais, os vinhos em estudo e as variáveis utilizadas para a sua separação.

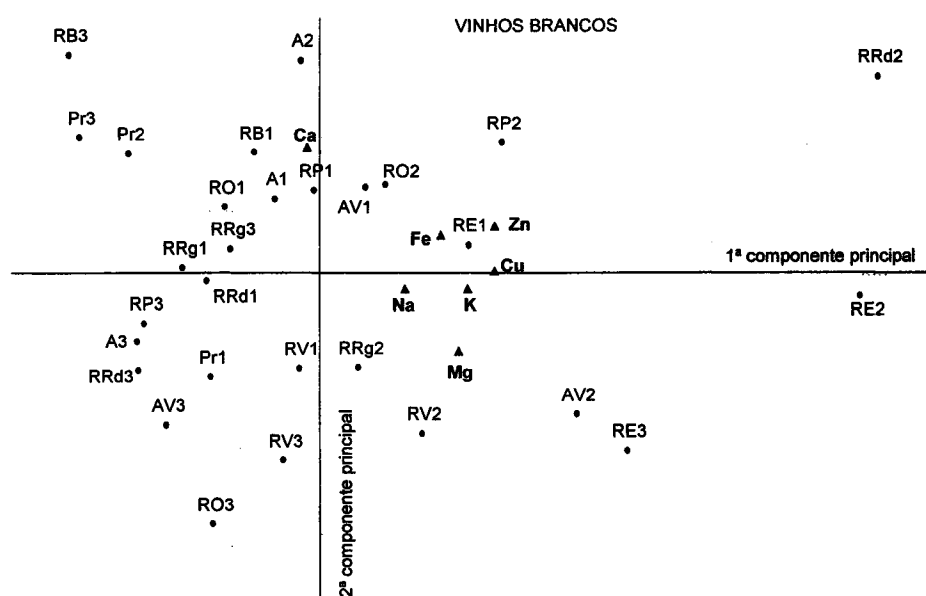


Figura 3.19 – Representação no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos e das variáveis usadas

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V – Vidigueira; R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo-de-Ovelha; 1 – 1997; 2 – 1998; 3 – 1999; Ca – cálcio; Na – sódio, Cu – cobre, Mg – magnésio; Fe – ferro; Zn – zinco; K – potássio.

No caso dos vinhos brancos as duas primeiras componentes principais explicam 59,8% da variância entre as amostras em estudo, contribuindo a primeira componente principal com 39,74% e a segunda componente com 20,06%. A variável Ca está mais relacionada com a segunda componente principal apresentando um coeficiente de correlação de 0,914, enquanto as variáveis Cu e Zn contribuem mais para a primeira componente principal apresentando

coeficientes de correlação de 0,823 e 0,807. A diferença existente entre os vinhos é mais devida ao factor ano do que ao factor região de origem das uvas. É possível agrupar os vinhos de 1997 e os de 1999, enquanto os de 1998 estão mais disseminados.

No caso dos vinhos tintos é explicada apenas 54,4% da variância existente entre as amostras pelas duas primeiras componentes principais, sendo que a primeira componente contribui com 32,10% e a segunda componente com 22,26%. A segunda componente é definida na sua parte negativa pelas variáveis Cu e Zn que apresentam coeficientes de correlação de $-0,707$ e $-0,703$ respectivamente. A parte positiva da primeira componente é definida pelas variáveis Mg e Na com coeficientes de correlação de $0,711$ e $0,727$ e a parte negativa pela variável Ca com um coeficiente de $-0,605$. Este eixo separa os vinhos provenientes de Évora, que se localizam quase todos na sua parte positiva. Os vinhos de Reguengos, Redondo, Borba e Vidigueira localizam-se na parte negativa deste eixo.

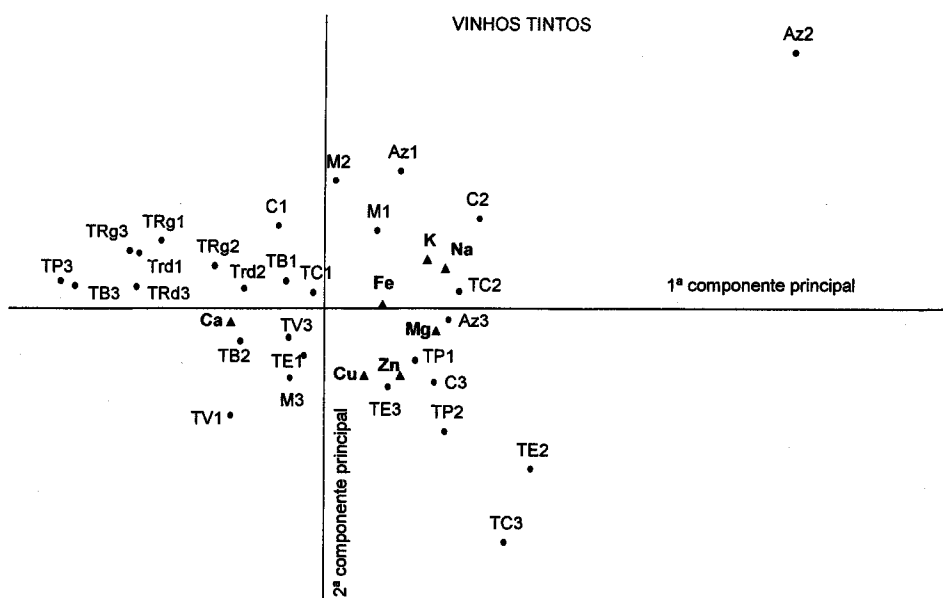


Figura 3.20 - Representação no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos e das variáveis usadas

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V – Vidigueira; T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC – Tinta Caiada; M – Moreto; 1 – 1997; 2 – 1998; 3 – 1999; Ca – cálcio; Na – sódio, Cu – cobre, Mg – magnésio; Fe – ferro; Zn – zinco; K – potássio.

III.5. Conclusões

A primeira parte deste estudo, relativa à evolução das uvas, demonstra como as características das uvas ao longo do último período de maturação se vão modificando influenciando a sua composição final e conseqüentemente os vinhos delas resultantes.

O teor em sólidos solúveis, expresso pelo grau brix, vai aumentando ao longo do período de maturação. Paralelamente observa-se um aumento do tamanho dos bagos, neste estudo avaliado através do peso e volume dos bagos. A acidez total vai diminuindo bem como os teores em ácidos tartárico e málico, enquanto o pH dos mostos vai aumentando. Nas uvas tintas os fenóis totais e as antocianinas totais também vão aumentando com a maturação. Este é o padrão normal de evolução das uvas ao longo da fase final da maturação, mas como foi visto alguns factores externos podem inverter este processo, como por exemplo um ataque forte de oídio ou míldio como se verificou em Portalegre no ano de 1998 na casta Trincadeira. Porém na fase final da maturação é normal também verificar-se uma inversão nomeadamente, o tamanho dos bagos pode diminuir por perda de água e os fenóis totais e as antocianinas totais podem sofrer uma quebra. Assim, como seria de esperar, as diferentes castas estudadas na mesma região bem como duas delas em diferentes condicionalismos edafo-climáticos, apresentam curvas de maturação equivalentes e de acordo com a evolução de outras castas estudadas por diferentes autores.

No entanto, o conhecimento da evolução destes parâmetros, assim como o cálculo dos acréscimos ou decréscimos que eles sofrem em determinados intervalos de tempo, podem-se revelar importantes na marcação das datas de vindima de forma a obter-se uvas com as melhores características. Há efectivamente castas em que o período final de maturação se revela um período importante visto os acréscimos não compensarem as perdas.

Embora seja aceite que cada casta tem as suas características específicas, nenhum dos parâmetros aqui estudados poderá ser utilizado como marcador varietal. O que ressalta deste estudo é que efectivamente, mais do que a casta ou a proveniência, o factor ano tem uma grande interferência nas características finais das uvas.

As microvinificações efectuadas permitiram obter vinhos com características físico-químicas semelhantes às encontradas em vinificações de larga escala. Dos parâmetros estudados nos vinhos será porventura a sua composição mineral que nos poderá dar mais informação relativamente à origem das uvas. De facto, e apesar de mais uma vez se verificar a influência do ano, foi possível separar alguns vinhos de acordo com a sua origem. Este parece de facto ser um parâmetro importante até porque no presente caso as microvinificações foram todas efectuadas de maneira semelhante por forma a realçar as características das uvas e não da tecnologia.

O trabalho apresentado neste capítulo, tem, obviamente falhas e não se encerra aqui. O estudo das características das uvas, uma vez que está dependente das características do ano, precisa ser acompanhado durante mais tempo. Também o período considerado de maturação nem sempre foi o mais conveniente, ora por ter começado tarde, ora por ter terminado cedo demais. Ambas as situações foram alheias à nossa vontade visto estarmos dependentes da disponibilidade dos agricultores.

III.6. Bibliografia

- Alves, M.A.C. (1992). Caracterização química de 4 castas produtoras de vinho do Porto durante a maturação. Estudo dos açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos livres. Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal, p175
- Alves, I.; Oliveira, A.; Laureano, P. (1992). Estudo dos métodos de análise do dióxido de enxofre no sentido de implementar a sua automatização. *2º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, Évora, Portugal, Vol 1: 269-279
- Amerine, M.A. (1964). Acids, grapes, wines and people. *Am. J. Enol. Vitic.* **15**: 106-115.
- Bergner, K.G.; Lang, B. (1970). Concerning the levels of iron, copper, zinc and manganese in German wines. *Mitt. Klosterneuburg*, **20**: 281-295
- Cabanis, J.C. (1998). *Oenologie - Fondements scientifiques et technologiques*. Collection Sciences & techniques agroalimentaires, Technique & Documentation, Paris, pp 4-30
- Cáceres, I.; Gonzáles-Raurich, M.; Martín-Alvarez, P.; Cabezudo, M. D.; Polo, M. C. (1990). The most significant changes in most composition during the last stages of grapes ripening. *Proceeding of 9 th international oenological symposium*, Cascais, Lisboa, pp. 70-91
- Carboneau, A. e Champagnol, F. (1993). Nouveaux systemes de culture integré du vignoble. Program AIR-3-CT93
- Cane, P. (1990). Il controllo della qualita dei vini mediante HPLC: determinazione degli acidi organici. *L'enotecnico*, **26**: 69-72
- Castelli, A.; Cavallaro, A.; Cerutti, G.; Fittipaldi, M. (1974). Pb, Cr, Cd, Zn, Mn, Cu, FE in Italian wines. Determinations of atomic absorption spectrometry. *Riv. Viticol. Enol.* **27**: 247-257
- Costa, R.C.C.; Cardoso, M. I.; Araújo, A. N. (2000). Metals determination in wines by Sequential Injection analysis with Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Am. J. Enol. Vitic.* **51** (2): 131-136
- Curvelo-Garcia, A.S. (1988). *Controlo de qualidade dos vinhos. Química enológica. Métodos analíticos*. Instituto da Vinha e do Vinho. Lisboa. pp 420
- Darné, G. (1988). Évolution des differentes anthocyanes des pellicules de cabernet-sauvignon au cours du développement des baies. *Connaissance Vigne Vin* **22** (3): 225-231
- Dikanovic-Lucan, Z. ; Palic, A. ; Vahcic, N. ; Gacic, M. (1992). Copper and iron content in wines. *Riv. Viticol. Enol.* **45** (4): 29-33
- Eschnauer, H. R.; Gortges, S. (1998). Oenological quality and purity control as factors of quality and purity itself. *XXIII Congrès Mondial de la Vigne et du Vin* Lisboa, Portugal, vol II:334-338
- Esteban, M. A.; Villanueva, M. J.; Lissarrague, J. R. (1999). Effect of irrigation on changes in berry composition of Tempranillo during maturation. Sugars, organic acids, and mineral elements. *Am. J. Enol. Vitic.* **50** (4): 418-434
- Ferenczi, S.; Laszlo, A. (1978). Heavy metal contents of Hungarian wines. 1. Iron, zinc, manganese and copper contents of Tokajhegyalja wines. *Borgazdasag* **26**: 29-33

- Gigliotti, A. e Bucelli, P.L. (1994). Potenziali globale in sostanza colorante e polifenoli delle uve e rendimento effettivo nella vinificazione. *Annali dell'Istituto Sperimentale per L'enologia Asti*. Vol XXV, parte II: 493-506
- Gonzales-Larraina, M.; Gonzales, A.; Medina, B. (1987). Les ions métalliques dans la différenciation des vins rouges des trois régions d'appellation d'origine Rioja. *Connaissance Vigne Vin* **21** (2): 127-140
- González-San José, M. L. e Diez, C. (1992). Relationship between anthocyanins and sugars during the ripening of grape berries. *Food Chemistry* **43**: 193-197
- Herrero-Latorre, C. e Medina, B. (1990). Utilisation de quelques éléments minéraux dans la différenciation des vins de Galice de ceux d'autres régions d'Espagne. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **24** (4): 147-156
- Jackson, D. I. e Lombard, P. B. (1993). Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality - a review. *Am. J. Enol. Vitic.* **44** (4): 409-430
- Jordão, A. M.; Ricardo da Silva, J. M.; Laureano, O. (1998). Evolution of anthocyanins during grape maturation of two varieties (*Vitis vinifera* L.), Castelão Francês and Touriga Francesa. *Vitis* **37** (2): 93-94
- Kliwer, W.M. (1966). *Plant Physiol.*, **41** p.923-931 (citado por Alves, M.A.C. (1992). Caracterização química de 4 castas produtoras de vinho do porto durante a maturação. Estudo dos açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos livres. Tese de Doutoramento. Universidade do Porto)
- Lamikanra, O.; Inyang, I. D.; Leong, S. (1995). Distribution and effect of grape maturity on organic acid content of red muscadine grapes. *J. Agric. Food Chem.* **43** (12): 3026-3028
- Lanaridis, P. e Bena-Tzourou, I. (1997). Study of anthocyanins variations during the ripening of five vine red varieties cultivated in Greece. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **31** (4): 205-212
- Latorre, M. J.; Herrero, C.; Medina, B. (1992). Utilisation de quelques éléments minéraux dans la différenciation des vins de Galice. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **26** (3): 185-193
- Lima, M^a T. R. (2000). Contribution a l'étude des minéraux des vins des Açores et de quelques composés phénoliques des vins du Portugal. Tese de Doutoramento, Universidade dos Açores, Angra do Heroísmo.
- Lizama, V.; Alexandre, J. L.; Alvarez, I.; Garcia, M. J. (1997). Differentiation of the three D.O Valencia's Community wines according their cations contents. *Riv. Vitic. Enol.* **4**: 29-42
- López-Tamames, E.; Puig-Deu, M. A.; Teixeira, E.; Buxaderas, S. (1996). Organic acids, sugar, and glycerol content in white winemaking products determined by HPLC: relationship to climate and varietal factors. *Am. J. Enol. Vitic.* **47** (2): 193-198
- NP 2142 (1986) Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação da massa volúmica e densidade relativa. Direcção Geral da Qualidade

- NP 2222 (1988) Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de extracto seco total. Instituto Português da Qualidade
- NP 2228 (1988) Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de extracto seco não redutor. Instituto Português da Qualidade
- Oliveira, A.; Alves, I.; Rosário, F.; Laureano, P. (1992). Automatização de análise de açúcares redutores, acidez total e pH dos vinhos através de equipamento potenciométrico. 2º *Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, Évora, Portugal, Vol 1: 281-290
- Oliveira, A. e Laureano, P. (1995). Estudos prévios da aplicação da titulação potenciométrica à determinação do teor da acidez volátil em vinhos. 3º *Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, Évora, Portugal, Vol 2: 91-98
- Ribéreau – Gayon, P. e Stonestreet, E. (1965) Le dosage des anthocyanes dans les vin rouges. *Bull. Soc. Chim.* **9**: 2649-2652
- Ribéreau – Gayon J.; Peynaud, E.; Sudraud, P.; Ribéreau-Gayon, P. (1976) *Science et Techniques du vins*. Tome II. Dunod. Paris
- Ribéreau – Gayon, J.; Peynaud, E. (1969) . *Traité d'Oenologie*, Tome I, Dunod, Paris
- Ribéreau – Gayon J.; Peynaud, E.; Sudraud, P.; Ribéreau-Gayon, P. (1972) *Science et Techniques du vins*. Tome I. Dunod. Paris.
- Ribéreau-Gayon, P. e Glories, Y. (1990). Phenolic compounds of red wines. *9th International Oenological Symposium*, Cascais, Lisboa pp. 462-493
- Rizzon, L. A.; Miele, A.; Rosier, J. P. (1997). Discrimination of wines from the Mercosul countries according to their mineral composition. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* **31** (1): 43-47
- Roggero, J. P.; Coen, S.; Ragonnet, B. (1986). High performance liquid chromatography survey on changes in pigment content in ripening grapes of Syrah. An approach to anthocyanin metabolism. *Am. J. Enol. Vitic.* **37** (1): 77-83
- Roson, J. P. e Moutounet, M. (1992). Quantités d' anthocyanes et de tannins des raisins de quelques cépages du sud-ouest en 1988 et 1989. *Revue Française d'Enologie* **3- 4** (135): 17-27
- Sauvage, L.; Frank, D.; Stearne, J.; Millikan, M. B. (2002). Trace metal studies of selected white wines: an alternative approach. *Analytica Chimica Acta* **458**: 223-230
- Soulis, T; Arvanitoyannis, I.; Kavlentis, E. (1989). Iron, copper, manganese and zinc contents of some bottled and non-bottled Greek wines. *Sciences des Aliments*, **9**: 799-803
- Sudraud, P.; Médina, B.; Grenon, J. P. (1994). Teneurs en éléments minéraux des vins. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **28** (1): 69-75
- Voulgaropoulos, A. e Soulis, T. (1987). Teneurs de certains vins grecs du commerce en lithium, potassium, sodium, magnesium, calcium, stontium, baryum, manganèse, fer et aluminium. *Connaissance Vigne Vin* **21** (1): 23-31

CAPÍTULO IV - OS COMPOSTOS POLIFENÓLICOS DAS UVAS E DOS VINHOS

RESUMO: Apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os diferentes compostos fenólicos existentes nas uvas e nos vinhos. Apresentam-se e discutem-se os resultados das antocianinas monoméricas das películas das uvas das castas tintas à vindima nos anos de 1998 e 1999, os resultados obtidos para as antocianinas monoméricas dos vinhos tintos dos três anos em estudo e das procianidinas dos vinhos tintos dos anos de 1997 e 1998. O estudo das principais famílias de compostos fenólicos existentes nos vinhos tintos dos três anos, efectuado por métodos espectrofotométricos, é também apresentado e discutido, bem como o estudo da cor dos vinhos tintos e brancos.

IV.1. Introdução

Os compostos fenólicos revestem-se de grande importância em enologia uma vez que estão relacionados, directa ou indirectamente com a qualidade dos vinhos. São eles os responsáveis pela cor, corpo e adstringência dos vinhos e são os grandes responsáveis pelas diferenças entre uvas ou vinhos tintos e brancos, pela presença ou ausência de antocianinas. Assim, os compostos fenólicos revestem-se de fundamental importância nas características dos vinhos.

Este amplo grupo de substâncias presta-se bem à caracterização varietal. São substâncias sintetizadas nas células das uvas em estreita dependência do seu património enzimático, que por sua vez é uma expressão da informação codificada a nível dos genes (Cravero e Di Stefano, 1990). De facto quer as antocianinas quer os ácidos hidroxicinamil tartáricos das películas das uvas, enquanto metabolitos secundários estão directamente ligados à componente genética varietal (Calò *et al.*, 1994).

As características ambientais sob as quais decorre o desenvolvimento dos bagos têm grande influência na quantidade dos compostos responsáveis pela cor, mas a natureza e as percentagens relativas destas substâncias obedecem a um determinante genético que as torna mais ou menos constantes (Calò *et al.*, 1994)

IV.1.1. Características da estrutura polifenólica

Uma das possíveis classificações dos polifenóis das uvas e dos vinhos é a sua divisão em compostos flavonóides e em não flavonóides. Do primeiro grupo fazem parte os flavanóis, os flavonóis e as antocianinas, estas últimas apenas existentes nas uvas tintas, e ao segundo grupo pertencem os ácidos benzóicos e os ésteres tartáricos dos ácidos da série cinâmica. Existem ainda outros compostos fenólicos como os estilbenos e os fenóis voláteis.

A reactividade dos compostos fenólicos advém de uma característica estrutural comum a todos eles que é a presença de um anel aromático hidroxilado. A forma mais simples deste elemento estrutural é o fenol, que assim dá o nome a esta série de compostos.

As uvas e os vinhos contêm uma série de compostos fenólicos todos eles derivados desta estrutura básica, sendo que os teores totais de compostos fenólicos são maiores nas uvas que nos vinhos.

IV.1.2. Localização nas diferentes partes da uva

Os compostos fenólicos distribuem-se de modo desigual pelas diversas partes do fruto:

- grainhas – flavanóis e ácido gálico
- polpa – ácidos hidroxicinamil tartáricos
- vasos fibrovasculares – flavanóis e ácidos fenólicos do tipo benzóico
- película – todos os anteriores e ainda flavonóis e antocianinas

Os polifenóis encontram-se dissolvidos nos vacúolos das células da polpa: adsorvidos ou unidos a polissacáridos nos vasos fibrovasculares, e livres no suco vascular das células da película. Nas películas também se podem encontrar unidos a polissacáridos das paredes celulares e a proteínas constituintes das membranas dos vacúolos.

Nas grainhas os polifenóis encontram-se principalmente localizados nos tecidos mais externos.

Segundo Di Stefano e Maggiorotto (1995) em outras partes da planta, por exemplo nos órgãos fotossintéticos ou nos órgãos de transporte, encontram-se presentes os mesmos polifenóis que no fruto.

IV.1.3. Compostos de natureza não flavonóide

Os compostos não flavonóides compreendem os ácidos fenólicos, benzóicos e cinâmicos, e outros derivados fenólicos como os estilbenos. Nas uvas, os ácidos fenólicos são principalmente os ácidos hidroxicinâmicos que se encontram nos vacúolos das células das películas e polpas (Ribéreau-Gayon, 1965), sob a forma de ésteres tartáricos. Estes compostos jogam um papel importante nas oxidações que conduzem ao acastanhamento dos mostos e dos vinhos (Singleton, 1987). Embora não exerçam uma influência directa no gosto dos vinhos, estão implicados no aparecimento de fenóis voláteis com conseqüentes alterações aromáticas.

São os compostos fenólicos mais importantes nos vinhos brancos por se encontrarem sobretudo na polpa das uvas. Embora usualmente eles se encontrem individualmente em concentrações baixas, colectivamente têm um papel importante no aroma e gosto dos vinhos (Allen, 1994).

No sumo das uvas, obtido por pressão directa das uvas, os compostos fenólicos existentes são maioritariamente os não flavonóides.

IV.1.3.1. Ácidos benzóicos

Dos ácidos derivados do ácido benzóico, os mais importantes são os ácidos vanílico, siríngico e salicílico, que aparecem ligados às paredes celulares e, principalmente, o ácido gálico que se encontra sob a forma de éster dos flavanóis. Outros ácidos benzóicos existentes em menor quantidade são o protocatéquico, o gentísico, e o p-hidroxibenzoico. Estes ácidos encontram-se nas uvas na forma de ésteres e no decurso da elaboração e conservação do vinho, vão sofrendo uma hidrólise lenta e assim, no vinho encontram-se estes compostos quer livres quer combinados (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1972)

De um ponto de vista da caracterização varietal, pode-se utilizar a relação entre os ácidos vanílico e siríngico, consoante seja maior ou menor que um, para distinguir entre diferentes variedades (Di Stefano, 1996).

IV.1.3.2. Ácidos hidroxicinamil tartáricos

Os ácidos fenólicos da série cinâmica encontram-se na uva combinados com o ácido tartárico na forma de monoésteres. Na figura 4.1 encontra-se representado o ácido cinâmico, do qual derivam os ácidos fenólicos desta série, e os ácidos cinâmicos mais importantes, o ácido ferrúlico, o ácido p-cumárico e o ácido cafeico.

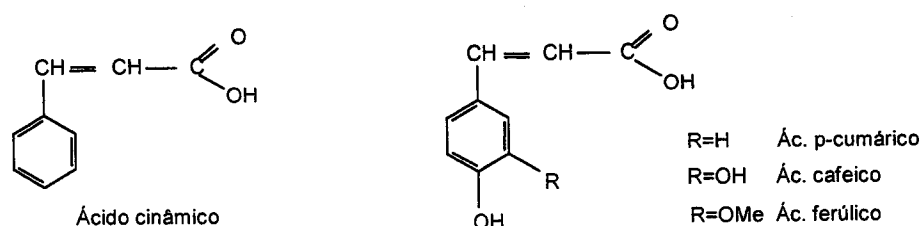


Figura 4.1 - Estrutura do ácido cinâmico e dos ácidos cinâmicos mais importantes

Na polpa das uvas, onde são os únicos compostos fenólicos existentes, o ácido cafeiltartárico é o mais abundante, sendo o feruriltartárico o que se encontra em menor quantidade. Sendo a diferença entre variedades apenas de ordem quantitativa, este dado dificilmente se pode usar na caracterização varietal (Di Stefano, 1996). O teor em ácidos hidroxicinâmicos nas uvas varia muito de acordo com a variedade (Romeyer *et al.*, 1985).

Já nas células da película, tanto pode prevalecer o ácido cafeiltartárico como o ácido p-cumariltartárico, pelo que as variedades se podem dividir em dois grupos segundo a relação existente entre estes dois ácidos (Di Stefano, 1996). A estrutura destes compostos encontra-se na figura 4.2

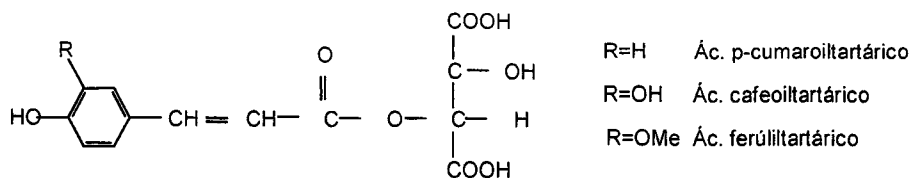


Figura 4.2 - Fórmula geral dos ácidos hidroxicinamiltartáricos

Ao contrário dos outros fenóis, a importância dos ácidos hidroxicinamil tartáricos não se prende com o seu contributo para a adstringência, mas sim com os fenómenos de acastanhamento oxidativo que os mostos ou vinhos brancos podem sofrer. Estes compostos, ricos em grupos hidroxil, são as primeiras substâncias fenólicas a serem oxidadas, pelas enzimas fenoloxidasicas, nas respectivas quinonas. Estas quinonas envolvem-se em reacções que conduzem ao aparecimento de compostos, com colorações que variam do amarelo ao castanho, nos mostos.

IV.2. Compostos de natureza flavonóide

Os flavonóides são compostos fenólicos que se caracterizam por um esqueleto básico e comum C₆-C₃-C₆. A estrutura base consiste em dois anéis aromáticos ligados por um anel pirano (Zoecklein *et al.*, 1995). Esta classe de compostos fenólicos pode-se dividir em famílias que se distinguem pelo grau de oxidação do anel pirano.

Grande parte da estrutura e da cor dos vinhos deve-se a esta família de compostos que se encontram nas grainhas, na polpa e na película das uvas. De todos eles, as antocianinas, os flavano-3-ol e as proantocianidinas, principais responsáveis pela cor dos vinhos, são quantitativamente os mais importantes.

Os flavonóides podem encontrar-se no estado livre ou polimerizados com outros flavonóides, açúcares, não flavonóides, ou ainda combinações dos anteriores

IV.2.1. Flavonóis

São compostos flavonóides caracterizados pela presença de uma insaturação no anel heterocíclico e um grupo hidroxilo na posição 3. Na figura 4.3 encontram-se representadas as agliconas dos flavonóis mais importantes: quemferol, quercetina e miricetina.

Nas uvas encontram-se apenas nas películas, como glucósidos ou glucurónidos na posição 3. Estes heterósidos das uvas são facilmente hidrolisáveis e nos vinhos tintos encontram-se as agliconas no estado livre (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1972)

Embora sejam uma família minoritária nas uvas, podem ter um papel importante na evolução da cor dos vinhos tintos através de processos de co-pigmentação com as antocianinas. Os flavonóis possuem uma cor amarela mas não são considerados muito importantes para a cor dos vinhos brancos (Allen, 1994).

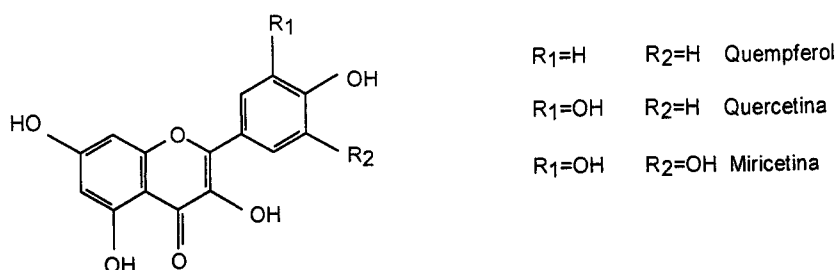


Figura 4.3 – Fórmulas gerais dos flavonóis

IV.2.2. Flavanóis

De entre os flavanóis salientam-se os 3-flavanóis e as proantocianidinas.

Os flavano-3-ol caracterizam-se por possuírem um anel heterocíclico saturado. Os carbonos 2 e 3 são os centros assimétricos da molécula. Os principais flavano-3-ol que se encontram nas uvas e nos vinhos são a (+)-catequina e a (-)-epicatequina, que são epímeros no carbono 3, e cuja estrutura se representa na figura 4.4. Ao contrário de outros flavonóides encontram-se nas uvas no estado livre, encontrando-se pequenas quantidades de galato de epicatequina. Nas películas das uvas a (+)-catequina é o flavano-3-ol mais representativo e a (-)-epicatequina aparece em menores quantidades (Haslam, 1980).

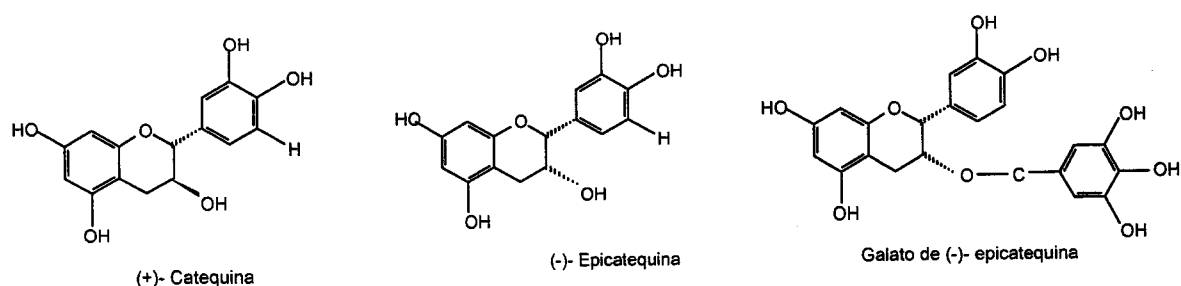


Figura 4.4 - Estruturas dos 3-flavanóis

As proantocianidinas são compostos que libertam antocianidinas quando aquecidas em meio fortemente ácido e alcoólico, mediante a ruptura das ligações entre as unidades monoméricas (Ricardo da Silva, 1995). Consoante se liberte cianidina ou delphinidina, estas moléculas recebem o nome de procianidinas ou prodelfinidinas. As primeiras são polímeros de catequina e epicatequina e as segundas são constituídas por galocatequinas e epigalocatequinas. Assim, a unidade fundamental das proantocianidinas são as moléculas de 3-flavanóis, e consoante o número de vezes que esta unidade se repete, assim as proantocianidinas podem ser dímeras, trímeras, oligoméricas ou polímeros.

As proantocianidinas das uvas e dos vinhos são sobretudo procianidinas, ou seja oligómeros e polímeros de (+)catequina e (-)epicatequina unidas por ligações C₄-C₈ e em menor quantidade por ligações C₄-C₆ (Ricardo da Silva, 1995).

Em vinhos brancos onde existe um limitado contacto com as películas, as catequinas são os principais flavonóides. Estes compostos são os responsáveis pelo acastanhamento dos vinhos brancos ou tintos e por algum amargor (Zoecklein *et al.*, 1995).

As procianidinas localizam-se principalmente nas partes sólidas das uvas. De casta para casta as diferenças nos teores de procianidinas são enormes mas o seu perfil mantém-se relativamente homogéneo. Assim a procianidina B1 é normalmente mais abundante nas películas enquanto a B2 é mais abundante nas grainhas. As procianidinas triméricas também se encontram nas uvas, sendo o trímero 2 particularmente abundante nas películas (Ricardo da Silva, 1995). Por este motivo os vinhos tintos têm teores mais elevados de procianidinas que os vinhos brancos, porque a maceração a que são sujeitos provoca uma extracção das partes sólidas das uvas para o mosto. Já nos vinhos é a procianidina B1 a mais abundante de todas os oligómeros quantificáveis (Dallas *et al.*, 1995). A figura 4.5 mostra a estrutura das procianidinas dímeras.

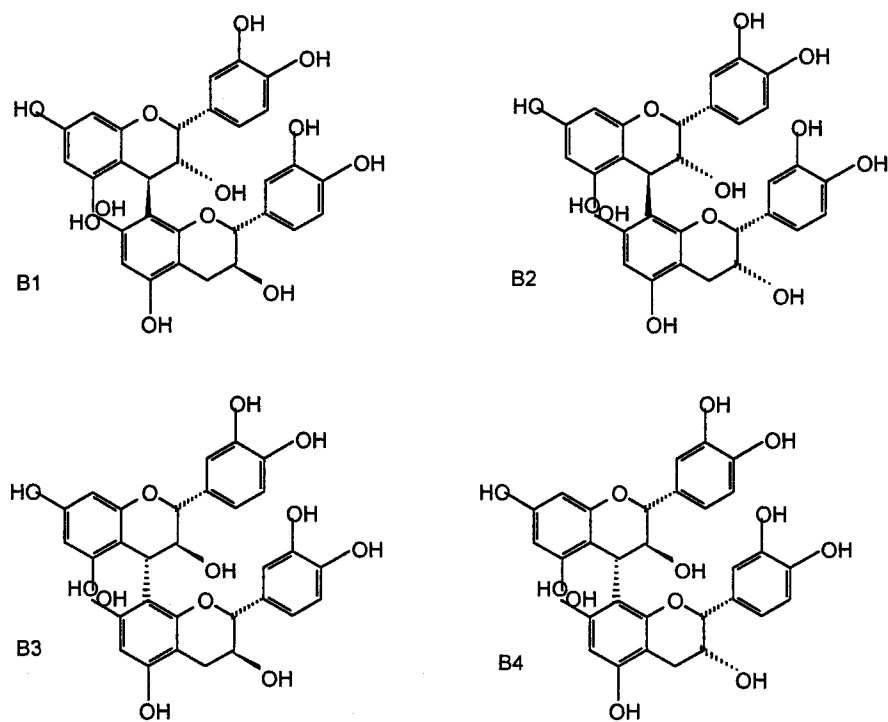


Figura 4.5 – Estrutura das principais procianidinas

IV.2.3. Antocianinas

Sem sombra de dúvida, estes são os compostos mais importantes no que se refere à cor dos vinhos e das uvas. As antocianinas representam uma parte muito importante quer quantitativamente quer qualitativamente dos flavonóides das uvas das castas tintas. Elas localizam-se na película e nas três ou quatro primeiras camadas da hipoderme, e também na polpa das castas tintureiras.

Estruturalmente são glucósidos de polihidroxi ou polimetoxi dos sais de flavilium (2-fenil-benzopirilo). Elas diferenciam-se pelo número de grupos hidroxí (oxidrílo) e o grau de metilação destes grupos presentes no anel lateral, o número e a natureza dos açúcares ligados à molécula, e o número e natureza das cadeias alifáticas ou aromáticas esterificadas com os açúcares (Guerra, 1997).

As formas agliconas das antocianinas chamam-se antocianidinas. Estas são instáveis em água e muito menos solúveis que as antocianinas (Timberlake e Bridle, 1966), por isso se pensa que a glicosilação proporcione estabilidade e solubilidade a estes pigmentos.

As antocianinas do género *Vitis* são a cianidina, a delfinidina, a peonidina, a petunidina e a malvidina. As suas quantidades relativas variam com a casta, mas a malvidina é sempre maioritária. É característico das *Vitis vinifera* encontrar-se uma molécula de glucose ligada na posição 3, uma vez que outras espécies são diglucósidas nas posições 3 e 5 (Ribéreau-Gayon e Stenestreet, 1965). Os principais ácidos que podem esterificar a glucose na posição 6, são o cafeico, o p-cumárico e o acético. A estrutura destas antocianinas encontra-se na figura 4.6

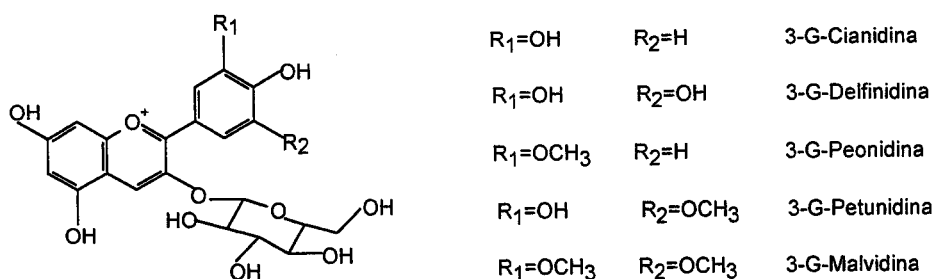


Figura 4.6 - Estrutura das antocianinas

A cor das antocianinas varia consoante as estruturas químicas e as condições físico-químicas do meio. Geralmente a cor varia do rosa ao azul com o aumento dos grupos hidroxilo e o efeito inverso observa-se quando se substituem estes grupos por grupos metoxi. A um determinado pH as antocianinas-3-glucósido são mais coradas que as antocianinas-3,5-diglucósido ou as antocianinas-5-glucósido. Da mesma forma as antocianinas podem ser coradas ou não consoante o pH do meio, a sua concentração e a presença ou não de copigmentos (Mazza e Brouillard, 1987).

Em solução aquosa, a 25°C e com pH variando entre 0 e 6, quatro espécies de moléculas de antocianinas existem em equilíbrio, a anidrobases A, o catião flavilium AH⁺, a pseudobase carbinol B, e a forma chalcona C, cujas estruturas se mostram na figura (Preston e Timberlake, 1981).

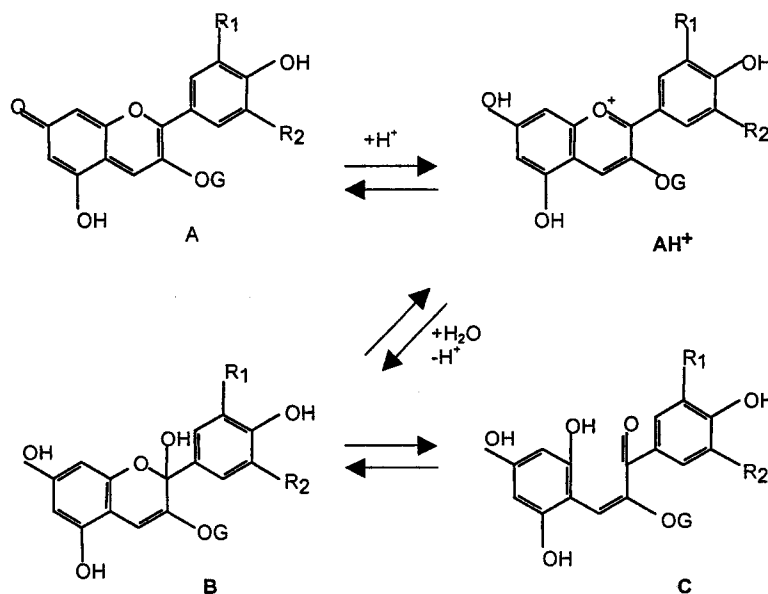
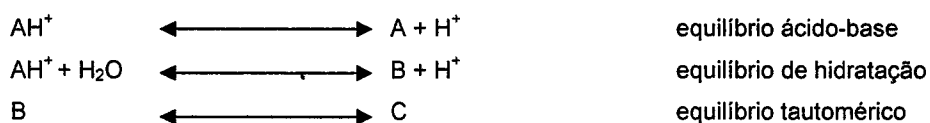


Figura 4.7 - Estrutura das antocianinas em equilíbrio

A interconversão entre estas estruturas é dada pelo esquema seguinte (Brouillard *et al.*, 1979; Mazza e Brouillard, 1987):



Estas reacções são endotérmicas e por isso os equilíbrios são função da temperatura (Glories, 1994 a).

IV.2.4. Taninos

Os taninos são os compostos fenólicos que têm a capacidade de se combinarem com as proteínas e outros polímeros como os polissacáridos, provocando a sensação de adstringência, que não é mais que a perda do efeito de lubrificação da saliva por precipitação das proteínas (Allen, 1994)

Os taninos podem ser classificados em hidrolisáveis e não hidrolisáveis ou taninos condensados. Os primeiros resultam da ligação de um açúcar, geralmente a glucose, a um

composto fenólico, principalmente o ácido gálico ou o ácido elágico. Estes compostos não contêm moléculas de flavonóides e não aparecem naturalmente nas uvas. Eles estão presentes na madeira e por isso podem aparecer em vinhos armazenados ou envelhecidos em cascos.

Os taninos condensados já aparecem nas uvas e são formados por moléculas de flavonóides. Recebem o nome de procianidinas e não são facilmente hidrolisáveis. Encontram-se fundamentalmente nas grainhas.

Durante a conservação e o envelhecimento dos vinhos as modificações no estado de condensação dos taninos influenciam a sua cor em solução e as suas características organolépticas. Os vinhos jovens possuem taninos com uma massa molecular média, que vai aumentando com o envelhecimento dos vinhos.

IV.3. Os compostos fenólicos nos vinhos

Os compostos fenólicos, as antocianinas e os taninos em particular, são os principais constituintes dos vinhos implicados em fenómenos de oxidação, que se traduzem por alterações de cor (acastanhamento) e por uma evolução do gosto (perda ou aumento da adstringência). Ao longo do envelhecimento de um vinho tinto assiste-se a uma diminuição de antocianinas monoméricas que depende tanto das condições de armazenamento como das características iniciais do vinho.

Durante a fase de maturação dos vinhos tintos, desde o fim da fermentação até ao engarrafamento, a presença de oxigénio é responsável por transformações químicas dos pigmentos responsáveis pela cor, essenciais ao envelhecimento. Assiste-se a uma autooxidação do etanol, que em presença de compostos fenólicos origina pequenas quantidades de acetaldeído, que por sua vez provoca a co-polimerização de antocianinas e taninos (Timberlake e Bridle, 1976), (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1983).

IV.4. A cor dos vinhos

A cor dos vinhos é um aspecto muito importante, mais a mais que sensorialmente é o primeiro atributo que se observa. A tonalidade e a intensidade da cor podem dar informação sobre possíveis defeitos ou qualidades de um vinho, tendo sempre em atenção que a cor é um atributo da visão e portanto corresponde a uma sensação psíquica (Hernández-Agero *et al.*, 1993).

A cor dos vinhos é um atributo sensorial. Estando principalmente relacionada com os compostos fenólicos presentes nos vinhos, também a cor varia com as características das uvas, com as técnicas de vinificação e com as numerosas reacções que têm lugar durante o armazenamento dos vinhos.

No caso particular dos vinhos tintos a cor varia constantemente durante a vinificação e armazenamento, com conseqüentes alterações organolépticas. Todas estas modificações são

inevitáveis devido à reactividade dos compostos fenólicos, e ocorrem mais rapidamente durante o primeiro ano (Somers e Evans, 1896).

A cor dos vinhos tintos não depende só do teor em antocianinas mas está intimamente dependente das características físico-químicas dos pigmentos e do meio onde eles se encontram (Ribéreau-Gayon, 1973) (Timberlake e Bridle, 1976).

IV.4.1. Métodos convencionais

O estudo da cor dos vinhos tintos é feito de forma tradicional pela medição da absorvância a dois comprimentos de onda, 420 e 520 nm. O espectro dos vinhos jovens tintos apresenta um máximo de absorvância mais ou menos estreito aos 520nm, devido às antocianinas e às suas combinações sob a forma de ião flavilium (Glories, 1984 b), que diminui com o envelhecimento, aumentando a absorvância aos 420nm, na região dos amarelos/castanhos (Bakker *et al.*, 1986), onde o espectro apresenta um mínimo (Glories, 1984 b).

A intensidade e a tonalidade da cor, definidas por Sudraud em 1958, entram apenas em linha de conta com as contribuições das cores vermelha e amarela para a cor global, mas a componente azul, devida às formas quinonas das antocianinas livres e combinadas não pode ser negligenciada sobretudo em vinhos com valores de pH perto de 4. Por este motivo, Glories em 1984 propõe que a intensidade da cor dos vinhos seja definida pela soma das absorvâncias a 420, 520 e 620nm .

IV.4.2. O sistema CIELAB 1976

Com a finalidade de melhorar a determinação da cor começaram a ser utilizados outros métodos como o espaço CIE 1964 e posteriormente o espaço CIE 1976, que hoje em dia tem grande aceitação. Este sistema baseia-se na teoria de percepção de cor opostas que estabelece que uma cor não pode ser verde e vermelha ou amarela e azul ao mesmo tempo (Valdés, 1997). Assim se estabelece um sistema tridimensional, o espaço CIELAB, constituído por três coordenadas L*, a* e b*, que indicam respectivamente a luminosidade, os tons de vermelho(a*)/verde(-a*), e os tons amarelo(b*)/azul(-b*). Todas as cores são representadas dentro de um sólido, cujo eixo central L* varia entre 0 e 100% (completamente opaco a completamente transparente) (Bakker *et al.*, 1986). As coordenadas a* e b* formam um plano horizontal dentro deste sólido.

IV.5. Parte Experimental

IV.5.1. Material

No estudo dos compostos fenólicos podemos dividir este trabalho em duas partes: o estudo das uvas e o estudo dos vinhos.

Nas uvas das castas tintas recolhidas aquando da vindima de 1998 e 1999 foram determinadas as antocianinas das películas.

Os vinhos em estudo foram alvo de um estudo da sua composição fenólica que incidiu na determinação das antocianinas monoméricas no caso dos vinhos tintos dos três anos e no estudo das procianidinas no caso dos vinhos tintos de 1997 e 1998. O estudo da cor dos vinhos foi também efectuado, quer para os vinhos tintos como para os vinhos brancos.

IV.5.2. Métodos

IV.5.2.1. Espectrofotométricos

Para o estudo da cor os vinhos foram centrifugados durante 10 min a 10000 r.p.m. para eliminar substâncias em suspensão. Realizou-se um varrimento no espectro visível (380 a 750 nm) em cuvetes de 1 mm e 1 cm de percurso óptico para os vinhos tintos e brancos, respectivamente, num espectrofotómetro Dr Lange CADAS 100. A partir dos espectros calculam-se os parâmetros L^* , a^* e b^* . A intensidade da cor vem definida pela soma das absorvâncias a 420, 520 e 620nm (Glories, 1984) e a tonalidade pelo quociente das absorvâncias a 420 e 520 nm (Sudraud, 1958).

As antocianinas totais e antocianinas livres, os flavonóides totais e flavonóides não antociânicos e os polifenóis totais foram determinados segundo Di Stefano *et al.*, (1989). A determinação dos polifenóis totais, por reacção com o reagente de Folin-Ciocalteu, baseia-se no princípio de que em meio alcalino os fenóis reduzem a mistura dos ácidos fosfotungstíco e fosfomolibdico em óxidos de tungsténio e molibdénio de cor azul. Os flavonóides totais e os flavonóides não antociânicos obtêm-se realizando o espectro entre 230 e 700 nm do vinho diluído com etanol clorídrico. As antocianinas totais calculam-se a partir do máximo de absorvância no visível de uma solução de vinho com etanol clorídrico. As antocianinas livres, previamente separadas por Sep-Pak C18 de 300 mg, são diluídas em etanol clorídrico e regista-se a absorvância máxima no visível.

IV.5.2.2. Cromatográficos

IV.5.2.2.1. Antocianinas

A preparação das amostras das películas das uvas das castas tintas foi efectuada de acordo com o método propostos por Roggero *et al.*, (1986). Os vinhos são injectados directamente, após serem filtrados.

As antocianinas individuais das películas e dos vinhos foram analisadas nas condições descritas por Dallas e Laureano (1994). Recorreu-se a um HPLC Hewlett Packard 1050 equipado com uma bomba quaternária, um detector de comprimento de onda variável e um injectador com uma ansa de 20 µl, acoplado a um sistema de obtenção e tratamento de dados com o software HP-LC. Utilizou-se uma coluna de fase reversa Superspher 100 C18 (Merck, Alemanha) com 5 µm de compactação, 4 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento. O solvente A era ácido fórmico a 40%, o solvente B era acetonitrilo e o solvente C era água bidestilada. As condições iniciais eram 25% do solvente A, 6% do solvente B e 69% do solvente C durante 15 minutos, seguido de um gradiente linear até 25% de A, 25,5% de B e 49,5% de C durante 70 minutos, mantendo estas proporções durante 20 minutos. O fluxo era de 0,7 mL/min e a detecção foi feita a 520nm. A concentração das antocianinas monoméricas foi quantificada pelo método do padrão externo usando o cloreto de malvidina-3-glucósido (Extrasynthese, França), tendo cada padrão sido injectado duas vezes. As áreas dos picos foram convertidas em mg/L de malvidina-3-glucósido usando a curva padrão preparada com diferentes concentrações do cloreto de malvidina-3-glucósido em metanol a 0,1% de HCl. A identificação dos picos foi feita por comparação dos tempos de retenção e da ordem de eluição com outros cromatogramas obtidos nas mesmas condições. Todos os vinhos foram injectados em duplicado, e nos anos de 1997 e 1999 o doseamento foi efectuada logo após o engarrafamento, mas nos vinhos de 1998 decorreu um maior período de tempo entre o engarrafamento e as análises. Um cromatograma desta análise encontra-se na figura 4.8.

IV.5.2.2.2. Procianidinas

As procianidinas existentes nos vinhos foram fraccionadas em coluna de poliamida, procedimento baseado no método estudado por Bourzeix *et al.*, (1996) e modificado por Ricardo da Silva (1990).

A análise foi efectuada num cromatógrafo líquido de alta eficiência da Konic 500B com um detector espectrofotométrico Konic Uvis 206 PHD, e uma válvula de injeção de 50 µL. A coluna utilizada foi uma Lichrocart Superspher de fase reversa 100 C18 (Merck, Alemanha) com 5 µm de compactação, 4 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento. Para a eluição da fracção procianídica seguiu-se o procedimento proposto por Dallas *et al* (1995). O solvente A era ácido acético/água bidestilada (10:90 v/v) e o solvente B era água bidestilada. A corrida inicia-se com um gradiente linear de 10% de A e 90% de B até 70% de A e 30% de B durante 45 minutos, seguido de outro gradiente linear de 70% de A e 30% de B até 90% de A e 10% de B durante 82 minutos e finalmente só o solvente A durante 10 minutos. O fluxo era de 1 mL/min e a detecção foi feita a 280nm. Na figura 4.9 encontram-se um cromatograma desta análise.

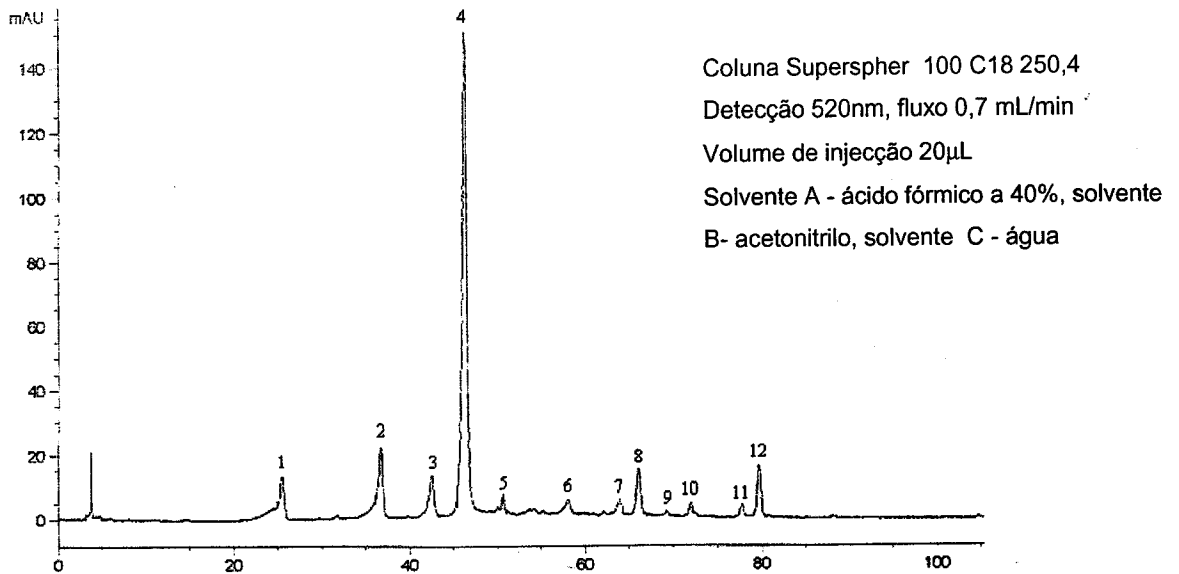


Figura 4.8 – Cromatograma de um vinho tinto (antocianinas)

Legenda: 1- delfinidina-3-monoglucósido; 2- petunidina-3-monoglucósido; 3- peonidina-3-monoglucósido; 4- malvidina-3-monoglucósido; 5- delfinidina-3-acetilglucósido; 6- petunidina-3-acetilglucósido; 7- delfinidina-3-cumarilglucósido; 8- malvidina-3-acetilglucósido; 9- não identificado; 10- petunidina-3-cumarilglucósido; 11- peonidina-3-cumarilglucósido; 12- malvidina-3-cumarilglucósido.

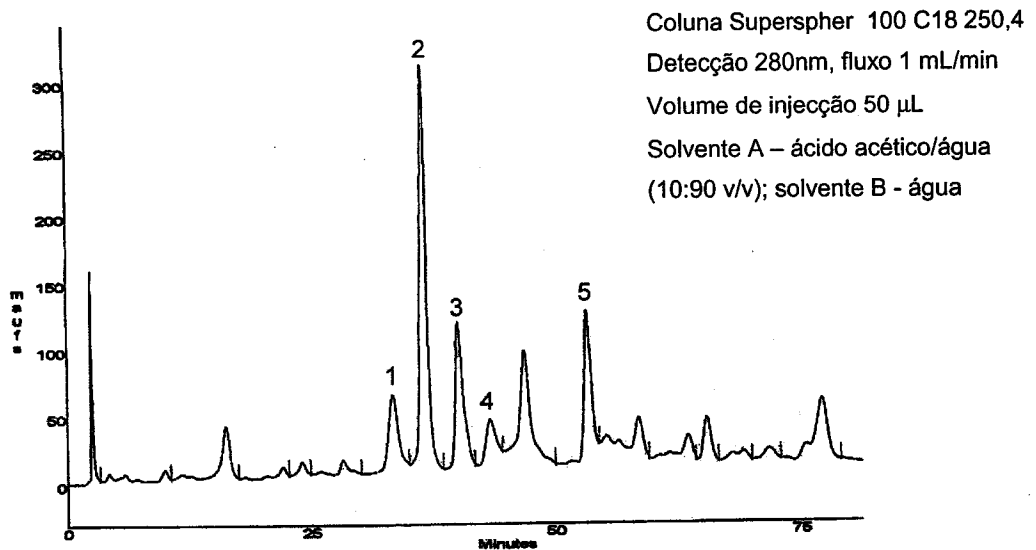


Figura 4.9 – Cromatograma de um vinho tinto (procianidinas)

Legenda: 1- procianidina B3; 2 – procianidina B1; 3 – procianidina T2; 4 – procianidina B4; 5 – procianidina B2

IV.6. Resultados e Discussão

IV.6.1. Os compostos fenólicos das uvas à vindima

IV.6.1.1. Antocianinas monoméricas

Nos quadros seguintes (4.1 e 4.2) apresentam-se os valores encontrados para as antocianinas monoméricas existentes nas películas das uvas das castas tintas em estudo nos anos de 1998 e 1999.

Os teores nas diversas antocianinas monoméricas identificadas estão de acordo com os teores referidos por outros autores. Jordão *et al.*, (1998) referem, para uvas da casta Touriga Francesa à maturação tecnológica, teores de antocianinas monoglucosiladas de 0,344 (mg/g bago), de antocianinas acetiladas de 0,124 (mg/g bago) e de antocianinas cumariladas de 0,174 (mg/g bago), teores ligeiramente inferiores aos por nós encontrados. Porém, Costa (1997) refere para uvas das castas Castelão, Trincadeira e Aragonez do Alentejo teores semelhantes aos aqui apresentados.

Da observação dos valores apresentados podemos verificar que no ano de 1998 as uvas se apresentaram mais ricas nas diversas antocianinas monoméricas. Nas uvas da casta Castelão não foram detectadas as antocianinas delfinidina-3-acetilglucósido e a petunudina-3-acetilglucósido. Nas uvas da casta Moreto também não se detectou a delfinidina-3-acetilglucósido.

Em qualquer das amostras estudadas, as antocianinas monoglucosiladas aparecem sempre com teores mais elevados. Quantitativamente o grupo das antocianinas cumariladas é superior ao grupo das antocianinas acetiladas. O mesmo resultado é apresentado para várias castas na região de Conegliano, embora também sejam referidas castas em que o inverso é verdadeiro (Calò *et al.*, 1994).

Das antocianinas monoglucosiladas, aquela que aparece em menor quantidade é a cianidina monoglucosilada. O mesmo resultado é referido por Revilla *et al.*, (2001) no estudo das variedades Cabernet Sauvignon, Garnacha, Graciano, Mencia, Merlot e Tempranillo, que referem também que a malvidina-3-monoglucósido é a mais abundante.

Observando os valores percentuais apresentados nos quadros 4.1a e 4.2a verifica-se que a proporção da malvidina é maior nos ésteres acetilados que nos ésteres cumarilados ou monoglucosídicos, resultado que é referido também por outros autores (Wulf e Nagel, 1978), (Roggero *et al.*, 1984). A proporção da malvidina nos ésteres cumarilados é muito idêntica à proporção de malvidina nos monoglucósidos nas uvas da casta Trincadeira. Nas castas Moreto e Castelão é maior a proporção de malvidina nos ésteres cumarilados do que nos monoglucósidos verificando-se o contrário para a casta Tinta Caiada. Para a casta Castelão, Dallas (1998) refere resultados em tudo semelhantes aos aqui apresentados.

Quadro 4.1 - As antocianinas nas películas das uvas das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| (mg/g bago) | T | | C | | Az | | TC | | M | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| dl-3gluc | 0,183 | 0,090 | 0,029 | 0,013 | 0,155 | 0,136 | 0,118 | 0,078 | 0,035 | 0,013 |
| ci-3gluc | 0,024 | 0,009 | 0,007 | 0,005 | 0,028 | 0,011 | 0,031 | 0,015 | 0,005 | nd |
| pt-3gluc | 0,201 | 0,126 | 0,045 | 0,027 | 0,148 | 0,129 | 0,229 | 0,197 | 0,062 | 0,032 |
| pe-3gluc | 0,173 | 0,118 | 0,116 | 0,102 | 0,105 | 0,092 | 0,060 | 0,043 | 0,238 | 0,076 |
| mv-3gluc | 0,859 | 0,652 | 0,440 | 0,310 | 0,676 | 0,557 | 0,895 | 0,771 | 1,048 | 0,562 |
| dl-3acetilgluc | 0,007 | 0,004 | nd | nd | 0,012 | 0,005 | 0,017 | 0,004 | nd | nd |
| pt-3acetilgluc | 0,012 | 0,008 | nd | nd | 0,020 | 0,010 | 0,030 | 0,020 | 0,003 | nd |
| dl-3cumarilgluc | 0,066 | 0,033 | 0,010 | 0,005 | 0,077 | 0,056 | 0,105 | 0,083 | 0,025 | 0,008 |
| mv-3acetilgluc | 0,089 | 0,055 | 0,035 | 0,019 | 0,073 | 0,052 | 0,110 | 0,087 | 0,128 | 0,045 |
| ci-3cumarilgluc | 0,011 | 0,004 | 0,001 | nd | 0,017 | 0,006 | 0,047 | 0,027 | 0,004 | nd |
| pt-3cumarilgluc | 0,070 | 0,034 | 0,012 | 0,002 | 0,080 | 0,058 | 0,157 | 0,131 | 0,039 | 0,015 |
| pe-3cumarilgluc | 0,045 | 0,032 | 0,037 | 0,028 | 0,048 | 0,034 | 0,057 | 0,036 | 0,098 | 0,031 |
| mv-3cumarilgluc | 0,288 | 0,189 | 0,145 | 0,097 | 0,315 | 0,255 | 0,528 | 0,451 | 0,543 | 0,232 |
| Total 3gluc | 1,441 | 0,994 | 0,638 | 0,457 | 1,111 | 0,925 | 1,332 | 1,104 | 1,388 | 0,682 |
| Total 3acetilgluc | 0,109 | 0,067 | 0,035 | 0,019 | 0,105 | 0,067 | 0,156 | 0,111 | 0,131 | 0,045 |
| Total 3cumarilgluc | 0,481 | 0,291 | 0,205 | 0,132 | 0,536 | 0,409 | 0,894 | 0,727 | 0,708 | 0,285 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonéz; TC - Tinta Caiada; M – Moreto

dl-3gluc - delphinidina-3-glucósido; ci-3gluc – cianidina-3-glucósido; pt-3gluc - petunidina-3-glucósido; pe-3gluc - peonidina-3-glucósido; mv-3gluc - malvidina-3-glucósido; dl-3acetilgluc - delphinidina-3-acetil-glucósido; pt-3acetilgluc - petunidina-3-acetilglucósido; dl-3cumarilgluc - delphinidina-3-cumarilglucósido; mv-3acetilgluc - malvidina-3-acetilglucósido; ci-3cumarilgluc – cinanidina-3-cumarilglucósido; pt-3cumarilgluc - petunidina-3-cumarilglucósido; pe-3cumarilgluc - peonidina-3-cumarilglucósido; mv-3cumarilgluc - malvidina-3-cumarilglucósido; nd – não detectado.

Quadro 4.1a – Valores e relações percentuais das antocianinas monoméricas das películas das uvas das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| (%) | T | | C | | Az | | TC | | M | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| Σ G | 70,96 | 73,56 | 72,66 | 75,21 | 63,39 | 66,03 | 55,91 | 56,84 | 62,32 | 67,38 |
| Σ A | 5,36 | 4,92 | 3,99 | 3,08 | 6,00 | 4,78 | 6,56 | 5,73 | 5,89 | 4,44 |
| Σ C | 23,68 | 21,52 | 23,35 | 21,71 | 30,61 | 29,19 | 37,53 | 37,43 | 31,80 | 28,18 |
| Σ A/ Σ C | 0,23 | 0,23 | 0,17 | 0,14 | 0,20 | 0,16 | 0,17 | 0,15 | 0,19 | 0,16 |
| mv-3gluc/ Σ G | 0,60 | 0,66 | 0,69 | 0,68 | 0,61 | 0,60 | 0,67 | 0,70 | 0,75 | 0,82 |
| mv-3acetilgluc/ Σ A | 0,82 | 0,83 | 1,00 | 1,00 | 0,70 | 0,78 | 0,70 | 0,78 | 0,97 | 1,00 |
| mv-3cumarilgluc/ Σ C | 0,60 | 0,65 | 0,71 | 0,74 | 0,59 | 0,62 | 0,59 | 0,62 | 0,77 | 0,81 |
| (dl+pt+mv)/(ci+pe) | 6,31 | 6,87 | 4,17 | 3,24 | 7,41 | 8,01 | 13,72 | 18,13 | 4,72 | 8,02 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonéz; TC - Tinta Caiada; M – Moreto

Σ G – Σ antocianinas monoglucósido; Σ A – Σ antocianinas acetiladas; Σ C - Σ antocianinas cumariladas; mv3gluc – malvidina-3-monoglucósido; mv3acetilgluc – malvidina-3-acetilglucósido; mv3cumarilgluc – malvidina-3-cumarilglucósido; dl - delphinidina-3-monoglucósido; pt - petunidina-3-monoglucósido; mv - malvidina-3-monoglucósido; ci - cianidina-3-monoglucósido; pe - peonidina-3-monoglucósido

Quadro 4.2 - As antocianinas nas películas das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| (mg/g bago) | E | | P | | B | | Rd | | Rg | | V | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| dl-3gluc | 0,183 | 0,090 | 0,183 | 0,136 | 0,123 | 0,090 | 0,396 | 0,053 | 0,105 | 0,073 | 0,078 | 0,034 |
| ci-3gluc | 0,024 | 0,009 | 0,023 | 0,018 | 0,014 | 0,008 | 0,019 | 0,007 | 0,006 | 0,009 | 0,005 | 0,004 |
| pt-3gluc | 0,201 | 0,126 | 0,230 | 0,178 | 0,130 | 0,103 | 0,184 | 0,073 | 0,143 | 0,105 | 0,103 | 0,060 |
| pe-3gluc | 0,173 | 0,118 | 0,185 | 0,208 | 0,125 | 0,064 | 0,189 | 0,085 | 0,090 | 0,159 | 0,048 | 0,085 |
| mv-3gluc | 0,859 | 0,652 | 1,028 | 0,966 | 0,624 | 0,510 | 0,932 | 0,335 | 0,813 | 0,685 | 0,653 | 0,371 |
| dl-3acetilgluc | 0,007 | 0,004 | 0,009 | 0,004 | 0,006 | 0,003 | 0,005 | 0,002 | 0,004 | nd | 0,003 | nd |
| pt-3acetilgluc | 0,012 | 0,008 | 0,015 | 0,008 | 0,008 | 0,008 | 0,012 | 0,003 | 0,009 | 0,005 | 0,008 | 0,002 |
| dl-3cumarilgluc | 0,066 | 0,033 | 0,072 | 0,042 | 0,056 | 0,045 | 0,055 | 0,020 | 0,047 | 0,025 | 0,033 | 0,015 |
| mv-3acetilgluc | 0,089 | 0,055 | 0,105 | 0,137 | 0,059 | 0,048 | 0,089 | 0,027 | 0,082 | 0,043 | 0,074 | 0,024 |
| ci-3cumarilgluc | 0,011 | 0,004 | 0,013 | 0,005 | 0,009 | 0,003 | 0,008 | 0,003 | 0,005 | nd | 0,002 | 0,003 |
| pt-3cumarilgluc | 0,070 | 0,034 | 0,069 | 0,041 | 0,044 | 0,051 | 0,057 | 0,023 | 0,052 | 0,024 | 0,039 | 0,016 |
| pe-3cumarilgluc | 0,045 | 0,032 | 0,057 | 0,046 | 0,062 | 0,024 | 0,051 | 0,023 | 0,028 | 0,040 | 0,019 | 0,022 |
| mv-3cumarilgluc | 0,288 | 0,189 | 0,355 | 0,224 | 0,329 | 0,264 | 0,300 | 0,120 | 0,284 | 0,179 | 0,241 | 0,107 |
| Total 3G | 1,441 | 0,994 | 1,649 | 1,506 | 1,016 | 0,775 | 1,720 | 0,554 | 1,157 | 1,032 | 0,886 | 0,553 |
| Total 3GA | 0,109 | 0,066 | 0,129 | 0,149 | 0,073 | 0,059 | 0,107 | 0,032 | 0,095 | 0,048 | 0,085 | 0,025 |
| Total 3GC | 0,481 | 0,291 | 0,566 | 0,358 | 0,500 | 0,387 | 0,471 | 0,188 | 0,416 | 0,267 | 0,334 | 0,162 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira

dl-3gluc - delfinidina-3-glucósido; ci-3gluc – cianidina-3-glucósido; pt-3gluc - petunidina-3-glucósido; pe-3gluc - peonidina-3-glucósido; mv-3gluc - malvidina-3-glucósido; dl-3acetilgluc - delfinidina-3-acetil-glucósido; pt-3acetilgluc - petunidina-3-acetilglucósido; dl-3cumarilgluc - delfinidina-3-cumarilglucósido; mv-3acetilgluc - malvidina-3-acetilglucósido; ci-3cumarilgluc – cianidina-3-cumarilglucósido; pt-3cumarilgluc - petunidina-3-cumarilglucósido; pe-3cumarilgluc - peonidina-3-cumarilglucósido; mv-3cumarilgluc - malvidina-3-cumarilglucósido; nd – não detectado.

Quadro 4.2a - Valores e relações percentuais das antocianinas monoméricas das películas das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| (%) | E | | P | | B | | Rd | | Rg | | V | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| Σ G | 70,96 | 73,56 | 70,35 | 74,80 | 63,95 | 63,47 | 74,86 | 71,52 | 69,34 | 76,61 | 67,91 | 74,68 |
| Σ A | 5,36 | 4,92 | 5,51 | 7,42 | 4,58 | 4,85 | 4,64 | 4,16 | 5,72 | 3,55 | 6,53 | 3,40 |
| Σ C | 23,68 | 21,52 | 24,14 | 17,78 | 31,47 | 31,68 | 20,50 | 24,32 | 24,94 | 19,84 | 25,57 | 21,92 |
| Σ A/ Σ C | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,42 | 0,15 | 0,15 | 0,23 | 0,17 | 0,23 | 0,18 | 0,26 | 0,16 |
| mv-3gluc/ Σ G | 0,60 | 0,66 | 0,62 | 0,64 | 0,61 | 0,66 | 0,54 | 0,61 | 0,70 | 0,66 | 0,74 | 0,67 |
| mv-3acetilgluc/ Σ A | 0,82 | 0,83 | 0,81 | 0,92 | 0,81 | 0,81 | 0,84 | 0,84 | 0,86 | 0,90 | 0,87 | 0,93 |
| mv-3cumarilgluc/ Σ C | 0,60 | 0,65 | 0,63 | 0,63 | 0,66 | 0,68 | 0,64 | 0,64 | 0,68 | 0,67 | 0,72 | 0,66 |
| (dl+pt+mv)/(ci+pe) | 6,31 | 6,87 | 6,92 | 5,65 | 6,31 | 9,79 | 7,28 | 5,01 | 11,03 | 5,13 | 15,75 | 5,23 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira

Σ G – Σ antocianinas monoglucósido; Σ A – Σ antocianinas acetiladas; Σ C - Σ antocianinas cumariladas; mv3gluc – malvidina-3-monoglucósido; mv3acetilgluc – malvidina-3-acetilglucósido; mv3cumarilgluc – malvidina-3-cumarilglucósido; dl - delfinidina-3-monoglucósido; pt - petunidina-3-monoglucósido; mv - malvidina-3-monoglucósido; ci - cianidina-3-monoglucósido; pe - peonidina-3-monoglucósido

A razão entre as antocianinas com três substituições no anel B e as antocianinas com duas substituições apresenta um valor mais elevado na casta Tinta Caiada do que nas restantes castas em estudo. Esta razão está relacionada com as actividades enzimáticas responsáveis pela biossíntese das antocianinas, e por isso esta casta apresenta uma maior riqueza em derivados de malvidina, petunidina e delphinidina relativamente aos derivados de cianidina e peonidina. Roggero *et al.*, (1986) ao estudarem o metabolismo das antocianinas durante a maturação de uvas Syrah afirmam que é provável que as diferenças percentuais entre as diferentes antocianinas sejam determinadas por diferentes actividades das enzimas flavonóide-3'-hidroxilase (FH) e metiltransferase (MT). Assim, por exemplo, uma forte actividade da enzima flavonóide-3'-hidroxilase leva a um aumento de delphinidina se a actividade da enzima metiltransferase for fraca ou a um aumento de malvidina se a actividade desta última enzima for grande. Se a actividade de FH é fraca e a de MT é grande então é provável que se acumule peonidina e que haja fraca produção de delphinidina. Se a actividade das duas enzimas for fraca então, acumula-se cianidina (Di Stefano *et al.*, 1994).

Os valores percentuais obtidos para as diversas antocianinas e a soma das antocianinas acetiladas e cumariladas foram submetidos a uma análise em componentes principais cuja representação no plano definido pelas duas primeiras componentes principais se encontra na figura 4.10. O programa estatístico utilizado foi o STATISTICA for WINDOWS v.7/95.

A primeira componente principal é definida pela petunidina-3-monoglucósido, a peonidina-3-monoglucósido e a malvidina-3-monoglucósido, com coeficientes de correlação de 0,779, -0,747 e 0,907. A segunda componente principal está mais relacionada com o total das antocianinas cumariladas, com um coeficiente de correlação de -0,719. A variabilidade explicada é de 47,1% e 24,1% respectivamente pela primeira e pela segunda componentes principais, que apresentam valores próprios de 3,30 e 1,69.

A figura 4.10 evidencia a possibilidade de caracterizar algumas variedades em relação a estes compostos. Claramente as amostras de Aragonez, Castelão, Tinta Caiada e Moreto encontram-se bem separadas das amostras de Trincadeira. As uvas da casta Moreto apresentam uma baixa percentagem de cianidina-3-monoglucósido e petunidina-3-monoglucósido. As uvas da casta Tinta Caiada apresentam uma baixa percentagem de malvidina-3-monoglucósido e peonidina-3-monoglucósido e uma elevada percentagem de petunidina-3-monoglucósido e de antocianinas cumariladas. As uvas da casta Aragonez apresentam uma baixa percentagem de malvidina-3-monoglucósido e peonidina-3-monoglucósido e uma elevada percentagem de petunidina-3-monoglucósido. A casta Castelão apresenta uma percentagem elevada de peonidina-3-monoglucósido e uma baixa percentagem de antocianinas acetiladas. Já em relação às uvas da casta Trincadeira as amostras de Borba, Portalegre e Redondo localizam-se nos mesmos quadrantes independentemente do ano de colheita, enquanto as restantes se encontram mais dispersas. Porém todas elas apresentam

Capítulo IV

percentagens relativamente altas de petunidina-3-monoglucósido e do total de antocianinas acetiladas e relativamente baixas de antocianinas cumariladas, quando comparadas com as restantes castas.

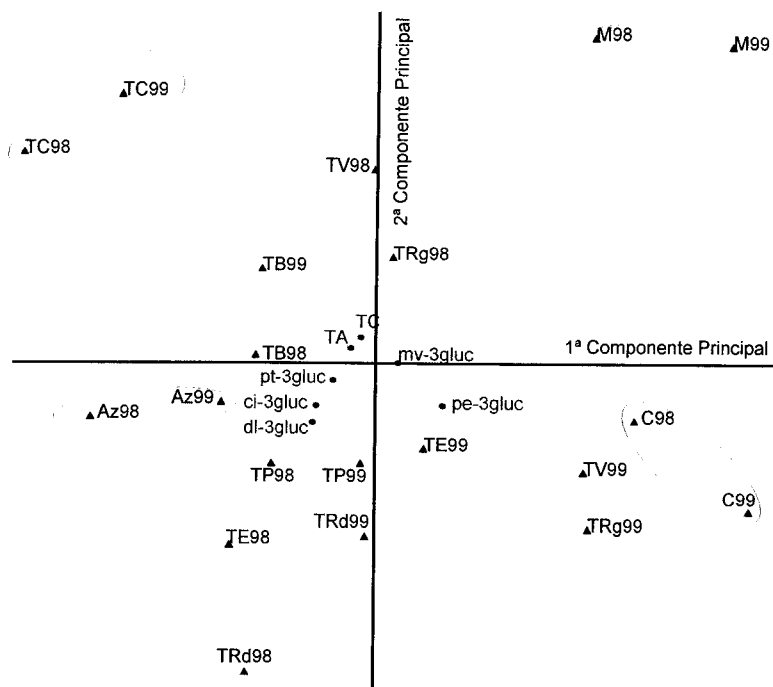


Figura 4.10 – Projecção das amostras de uvas e das antocianinas no plano definido pelas duas primeiras componentes principais

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira; T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC - Tinta Caiada; M – Moreto; dl3-gluc - delphinidina-3-monoglucósido; ci-3gluc – cianidina-3-monoglucósido; pt-3gluc - petunidina-3-monoglucósido; pe-3gluc - peonidina-3-monoglucósido; mv-3gluc - malvidina-3-monoglucósido; TC – total das antocianinas cumariladas; TA – total das antocianinas acetiladas.

IV.6.2.A composição fenólica dos vinhos

IV.6.2.1. Os compostos fenólicos dos vinhos

Nos vinhos tintos foram doseados os compostos fenólicos cujos resultados se encontram nos quadros 4.3 e 4.4 para o ensaio 1 e o ensaio 2, respectivamente.

Da sua observação podemos salientar que os vinhos das castas Aragonez e Castelão são os que apresentam sempre os teores mais elevados de flavonóides totais, flavonóides não antociânicos e polifenóis totais. Porém os vinhos da casta Aragonez apresentam valores de antocianinas livres baixos. Os vinhos da casta Moreto apresentam os valores de antocianinas totais e antocianinas livres sempre baixos.

Quadro 4.3 – Compostos fenólicos dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| Compostos | T | C | Az | TC | M |
|-----------|------|------|------|------|------|
| (mg/L) | | | 1997 | | |
| FT | 1535 | 1674 | 1604 | 1355 | 1202 |
| FnA | 848 | 1249 | 958 | 860 | 772 |
| AT | 773 | 479 | 730 | 558 | 486 |
| AL | 491 | 299 | 209 | 287 | 283 |
| PT | 1568 | 1800 | 1712 | 1371 | 1206 |
| | | | 1998 | | |
| FT | 1492 | 1987 | 2169 | 1545 | 1774 |
| FnA | 923 | 1464 | 1503 | 892 | 1292 |
| AT | 643 | 590 | 754 | 737 | 543 |
| AL | 415 | 317 | 299 | 383 | 297 |
| PT | 1742 | 2413 | 2729 | 2014 | 1837 |
| | | | 1999 | | |
| FT | 1046 | 1255 | 1058 | 1036 | 930 |
| FnA | 525 | 823 | 667 | 520 | 650 |
| AT | 588 | 488 | 442 | 583 | 308 |
| AL | 292 | 162 | 120 | 179 | 101 |
| PT | 1609 | 1959 | 1973 | 1949 | 1197 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC - Tinta Caiada; M – Moreto; FT – flavonóides totais (expresso em catequina); FnA – flavonóides não antociânicos (expresso em catequina); AT – antocianinas totais (expresso em malvidina monoglucósido); AL – antocianinas livres (expresso em malvidina monoglucósido); PT – polifenóis totais (expresso em catequina)

Em relação ao ensaio 2 podemos salientar os baixos teores em compostos polifenólicos doseados nos vinhos Trincadeira da Vidigueira de 1997. Os vinhos da casta Trincadeira apresentaram-se, em média, com teores mais elevados de compostos fenólicos em 1998 e mais baixos em 1999.

Os valores encontrados nestes vinhos para os polifenóis totais variam entre 966 e 2729 mg/L. O teor em flavonóides totais varia entre 930 e 2169 mg/L e os flavonóides não antociânicos variam entre 520 e 1500 mg/L. As antocianinas totais apresentaram teores variáveis entre 308 e 773 mg/L e as antocianinas livres entre 101 e 491 mg/L. Utilizando a mesma metodologia e para vinhos italianos monovarietais encontramos referenciados valores da mesma ordem de grandeza (Di Stefano e Cravero, 1990). Ainda com vinhos italianos Moretti (1992) apresenta resultados semelhantes aos nossos. Fazendo o estudo ao longo do tempo de engarrafamento, o mesmo autor refere que os valores encontrados para todos estes parâmetros vão diminuindo ao longo do tempo. Valdés *et al.*, (1994) no estudo dos atributos cromáticos de vinhos tintos elaborados na presença de enzimas pectolíticas referem teores de polifenóis totais, antocianinas e flavonóides da mesma ordem de grandeza dos valores aqui apresentados.

Quadro 4.4 – Compostos fenólicos dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2

| Compostos | E | P | B | Rd | Rg | V |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
| (mg/L) | 1997 | | | | | |
| FT | 1535 | 1766 | 1361 | 1407 | 1166 | 988 |
| FnA | 848 | 1111 | 849 | 926 | 625 | 557 |
| AT | 773 | 740 | 577 | 543 | 611 | 487 |
| AL | 491 | 398 | 285 | 298 | 301 | 173 |
| PT | 1568 | 1851 | 1599 | 1533 | 1152 | 966 |
| | 1998 | | | | | |
| FT | 1492 | 1860 | 1913 | 1671 | 1535 | |
| FnA | 923 | 1186 | 1249 | 1124 | 888 | |
| AT | 643 | 761 | 749 | 718 | 732 | |
| AL | 415 | 423 | 375 | 443 | 418 | |
| PT | 1742 | 2044 | 2233 | 1964 | 1908 | |
| | 1999 | | | | | |
| FT | 1046 | 1279 | 1302 | 1069 | 1142 | 1093 |
| FnA | 525 | 655 | 900 | 699 | 653 | 552 |
| AT | 588 | 704 | 453 | 418 | 554 | 609 |
| AL | 292 | 230 | 155 | 133 | 181 | 216 |
| PT | 1609 | 1939 | 1772 | 1380 | 1605 | 1547 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira;

FT – flavonóides totais (expresso em catequina); FnA – flavonóides não antocianínicos (expresso em catequina); AT – antocianinas totais (expresso em malvidina monoglucósido); AL – antocianinas livres (expresso em malvidina monoglucósido); PT – polifenóis totais (expresso em catequina)

IV.6.2.2. Antocianinas

Nos quadros que a seguir se apresentam, 4.5 e 4.6, encontram-se os valores doseados para as diferentes antocianinas monoméricas dos vinhos tintos de 1997, 1998 e 1999 dos dois ensaios em estudo.

Da observação dos valores encontrados ressalta que a malvidina é efectivamente a antocianina mais abundante, quer na sua forma de monoglucósido quer quando esterificada com o ácido acético ou com o ácido p-cumárico. O mesmo resultado havia já sido verificado no estudo das películas das uvas. A cianidina não foi detectada em nenhum dos vinhos, em quantidades doseáveis.

Nos três anos em estudo, os vinhos das castas Castelão e Moreto apresentam um teor de delfinidina-3-monoglucósido muito baixo. Já nos vinhos das castas Tinta Caiada e Aragonez é a peonidina-3-monoglucósido a antocianina menos abundante.

Os vinhos da casta Trincadeira apresentam sempre a petunidina-3-monoglucósido como a segunda antocianina mais abundante.

Quadro 4.5 – Antocianinas monoméricas dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1

| Ano | (mg/L) | T | C | Az | TC | M |
|------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1997 | dl-3gluc | 15,80 | 0,82 | 13,95 | 5,50 | 0,75 |
| | pt-3gluc | 35,70 | 7,39 | 35,01 | 31,95 | 1,62 |
| | pe-3gluc | 27,21 | 11,10 | 6,10 | 1,70 | 1,83 |
| | mv-3gluc | 375,59 | 242,72 | 294,12 | 237,00 | 260,89 |
| | dl-3acetilgluc | 3,23 | 1,79 | 3,36 | 1,66 | 0,67 |
| | pt-3acetilgluc | 2,87 | nd | 3,73 | 4,18 | 0,62 |
| | dl-3cumarilgluc | 9,46 | 1,36 | 10,84 | 9,79 | 2,87 |
| | mv-3-acetilgluc | 26,67 | 13,30 | 22,12 | 29,04 | 31,05 |
| | pt-3cumarilgluc | 5,04 | 2,13 | 8,60 | 9,92 | 3,32 |
| | pe-3cumarilgluc | 9,40 | 4,55 | 4,12 | 3,06 | 3,62 |
| | mv-3cumarilgluc | 40,25 | 20,20 | 34,58 | 27,49 | 27,42 |
| | Total | 551,24 | 305,37 | 436,54 | 361,30 | 334,66 |
| 1998 | dl-3gluc | 12,88 | nd | 9,34 | 5,23 | 0,69 |
| | pt-3gluc | 22,56 | 5,23 | 21,65 | 23,54 | 1,78 |
| | pe-3gluc | 14,23 | 7,23 | 1,98 | 1,54 | 1,87 |
| | mv-3gluc | 335,67 | 223,76 | 267,87 | 202,45 | 250,40 |
| | dl-3acetilgluc | 3,43 | 1,98 | 3,56 | 2,54 | 0,89 |
| | pt-3acetilgluc | 1,98 | nd | 2,45 | 2,76 | 0,54 |
| | dl-3cumarilgluc | 3,98 | 0,87 | 3,43 | 3,54 | 1,98 |
| | mv-3-acetilgluc | 19,65 | 7,34 | 12,45 | 12,65 | 19,67 |
| | pt-3cumarilgluc | 1,45 | 1,98 | 4,34 | 3,54 | 2,34 |
| | pe-3cumarilgluc | 2,65 | 5,65 | 3,21 | 2,65 | 2,21 |
| | mv-3cumarilgluc | 20,43 | 21,65 | 12,45 | 11,65 | 22,56 |
| | Total | 438,91 | 275,69 | 342,73 | 272,09 | 304,93 |
| 1999 | dl-3gluc | 4,53 | nd | 4,37 | 4,85 | 0,60 |
| | pt-3gluc | 17,45 | 6,05 | 11,75 | 18,75 | 4,91 |
| | pe-3gluc | 3,64 | 3,89 | nd | 0,91 | 1,83 |
| | mv-3gluc | 252,30 | 200,17 | 153,35 | 144,05 | 133,66 |
| | dl-3acetilgluc | 3,85 | 2,51 | 5,54 | 3,47 | 1,90 |
| | pt-3acetilgluc | 1,46 | nd | 1,31 | 1,62 | nd |
| | dl-3cumarilgluc | nd | nd | 1,34 | 2,43 | nd |
| | mv-3-acetilgluc | 14,50 | 8,15 | 10,76 | 10,61 | 7,20 |
| | pt-3cumarilgluc | nd | 2,55 | 1,16 | nd | 5,90 |
| | pe-3cumarilgluc | 1,96 | 13,03 | 1,00 | 1,82 | 12,75 |
| | mv-3cumarilgluc | 13,91 | 42,02 | 10,77 | 8,35 | 21,39 |
| | Total | 313,61 | 278,37 | 201,36 | 196,85 | 190,14 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC - Tinta Caiada; M – Moreto

dl-3gluc - delfinidina-3-glucósido; pt-3gluc - petunidina-3-glucósido; pe-3gluc - peonidina-3-glucósido; mv-3gluc - malvidina-3-glucósido; dl-3acetilgluc - delfinidina-3-acetilglucósido; pt-3acetilgluc - petunidina-3-acetilglucósido; dl-3cumarilgluc - delfinidina-3-cumarilglucósido; mv-3acetilgluc - malvidina-3-acetilglucósido; pe-3cumarilgluc - peonidina-3-cumarilglucósido; pe-3cumarilgluc - peonidina-3-cumarilglucósido; mv-3cumarilgluc - malvidina-3-cumarilglucósido; nd – não detectado.

Quadro 4.6 – Antocianinas monoméricas nos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões -

Ensaio 2

| Ano | (mg/L) | E | P | B | Rd | Rg | V |
|------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1997 | dl-3gluc | 15,80 | 15,91 | 14,23 | 10,76 | 12,40 | 1,10 |
| | pt-3gluc | 35,70 | 28,57 | 37,36 | 33,68 | 29,34 | 20,35 |
| | pe-3gluc | 27,21 | 17,42 | 7,93 | 9,77 | 17,72 | 1,83 |
| | mv-3gluc | 375,59 | 220,66 | 270,66 | 273,96 | 193,45 | 225,45 |
| | dl-3acetilgluc | 3,23 | 3,90 | 2,78 | 2,85 | 3,13 | 2,24 |
| | pt-3acetilgluc | 2,87 | 3,54 | 3,36 | 3,00 | 3,04 | 2,61 |
| | dl-3cumarilgluc | 9,46 | 2,91 | 5,22 | 4,38 | 3,10 | 2,91 |
| | mv-3-acetilgluc | 26,67 | 17,83 | 20,35 | 20,65 | 13,24 | 17,81 |
| | pt-3cumarilgluc | 5,04 | 4,03 | 3,38 | 3,73 | 3,47 | 3,54 |
| | pe-3cumarilgluc | 9,40 | 3,45 | 3,38 | 3,52 | 3,38 | 3,56 |
| | mv-3cumarilgluc | 40,25 | 17,87 | 18,20 | 18,28 | 16,00 | 15,59 |
| | Total | 551,24 | 336,09 | 386,87 | 384,57 | 298,28 | 296,98 |
| 1998 | dl-3gluc | 12,88 | 14,65 | 12,45 | 8,34 | 8,45 | |
| | pt-3gluc | 22,56 | 23,45 | 23,54 | 23,43 | 21,45 | |
| | pe-3gluc | 14,23 | 16,43 | 3,45 | 4,56 | 15,34 | |
| | mv-3gluc | 335,67 | 221,45 | 210,34 | 247,52 | 187,90 | |
| | dl-3acetilgluc | 3,43 | 4,67 | 1,97 | 3,32 | 3,03 | |
| | pt-3acetilgluc | 1,98 | 2,43 | 2,54 | 2,56 | 2,65 | |
| | dl-3cumarilgluc | 3,98 | 2,09 | 1,45 | 1,09 | 2,30 | |
| | mv-3-acetilgluc | 19,65 | 11,45 | 12,45 | 11,45 | 7,54 | |
| | pt-3cumarilgluc | 1,45 | 1,45 | 2,98 | 2,56 | 1,45 | |
| | pe-3cumarilgluc | 2,65 | 2,43 | 2,06 | 2,45 | 1,98 | |
| | mv-3cumarilgluc | 20,43 | 14,34 | 12,45 | 13,97 | 12,23 | |
| | Total | 438,91 | 314,84 | 285,68 | 321,25 | 264,32 | |
| 1999 | dl-3gluc | 4,53 | 13,42 | 4,26 | 2,94 | 3,79 | 6,73 |
| | pt-3gluc | 17,45 | 25,96 | 11,11 | 12,28 | 11,97 | 22,17 |
| | pe-3gluc | 3,64 | 11,28 | 1,68 | 3,82 | 2,52 | 8,10 |
| | mv-3gluc | 252,30 | 218,64 | 172,13 | 213,73 | 147,54 | 250,52 |
| | dl-3acetilgluc | 3,85 | 9,92 | 2,92 | 4,28 | 4,83 | 3,62 |
| | pt-3acetilgluc | 1,46 | 1,65 | 1,93 | 1,51 | nd | nd |
| | dl-3cumarilgluc | nd | nd | 1,31 | nd | nd | nd |
| | mv-3-acetilgluc | 14,50 | 9,34 | 10,13 | 9,51 | 6,90 | 8,20 |
| | pt-3cumarilgluc | nd | nd | 2,82 | 1,45 | nd | nd |
| | pe-3cumarilgluc | 1,96 | 1,97 | 1,76 | 2,76 | 1,33 | 2,04 |
| | mv-3cumarilgluc | 13,91 | 11,36 | 10,68 | 12,02 | 7,01 | 9,51 |
| | Total | 313,61 | 303,54 | 220,72 | 264,30 | 185,89 | 310,91 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira

dl-3gluc - delphinidina-3-glucósido; pt-3gluc - petunidina-3-glucósido; pe-3gluc - peonidina-3-glucósido; mv-3gluc - malvidina-3-glucósido; dl-3acetilgluc - delphinidina-3-acetilglucósido; pt-3acetilgluc - petunidina-3-acetilglucósido; dl-3cumarilgluc - delphinidina-3-cumarilglucósido; mv-3acetilgluc - malvidina-3-acetilglucósido; pe-3cumarilgluc - petunidina-3-cumarilglucósido; pe-3cumarilgluc - peonidina-3-cumarilglucósido; mv-3cumarilgluc - malvidina-3-cumarilglucósido; nd – não detectado.

Os teores totais de antocianinas encontrados para cada vinho são bastante diferentes, verificando-se que o ano de 1998 apresenta teores mais baixos que o ano de 1997 e mais elevados do que o ano de 1999, apesar de tal não se ter verificado aquando da observação dos valores encontrados para os índices de antocianinas totais e livres. Este facto é simplesmente justificado pelo facto de os vinhos de 1998 terem sido analisados com maior número de meses de engarrafamento e este facto ter afectado a concentração das antocianinas monoméricas, visto o seu teor diminuir com o tempo.

Os teores totais em antocianinas monoméricas nos vinhos tintos em estudo variaram entre 190 e 551 mg/L. Num estudo efectuado em 1996, no Alentejo, Costa (1997) apresenta valores das antocianinas totais doseadas por HPLC variando entre 241,0 e 315,1 mg/L para vinhos de clones de Castelão e variando entre 192,6 e 458,7 mg/L para vinhos de clones de Aragonez, valores da mesma ordem de grandeza dos aqui apresentados. No mesmo estudo, a autora refere ainda valores variando entre 258,3 e 503,1 mg/L para vinhos de clones de Trincadeira.

Para o total das antocianinas monoméricas doseadas por HPLC são as antocianinas monoglucósido as que mais contribuem. As antocianinas monoglucósido cumariladas são, regra geral, mais abundantes que as antocianinas monoglucósido acetiladas. Apenas em vinhos de 1999 das castas Aragonez e Tinta Caiada e das castas Trincadeira provenientes de Évora, Portalegre e Reguengos, se verifica que as antocianinas monoglucósido acetiladas são mais abundantes que as cumariladas.

Os valores obtidos para as diferentes antocianinas monoméricas dos diferentes vinhos tintos em estudo foram submetidos a uma análise em componentes principais, e a projecção dos vinhos e das antocianinas no plano definido pelas duas primeiras componentes principais encontra-se esquematizada na figura 4.11.

A primeira componente principal contribui com 42,7% para explicar a variância entre as amostras e a segunda componente principal contribui com apenas 24,6%, apresentando valores próprios de 4,69 e 2,70 respectivamente. As antocianinas monoméricas petunidina-3-monoglucósido (0,789), malvidina-3-monoglucósido (0,729), petunidina-3-monoglucósido acetato (0,780), delphinidina-3-monoglucósido cumarilada (0,913) e malvidina-3-monoglucósido acetato (0,756) são os parâmetros que mais contribuem para a 1ª componente principal, encontrando-se entre parêntesis os seus coeficientes de correlação. A delphinidina-3-monoglucósido-acetato é a antocianina que mais contribui para a segunda componente principal com um coeficiente de correlação de 0,747. Da observação da figura ressalta uma influência clara do ano com os vinhos de 1999 posicionados no quadrante definido pela parte negativa da primeira componente e pela parte positiva da segunda componente, os vinhos de 1998 posicionados ao longo da parte positiva da segunda componente, e a maior parte dos vinhos de 1997 posicionados na parte positiva da primeira componente. Acresce que,

independentemente do ano, os vinhos das castas Castelão e Moreto se localizam no quadrante definido pelas partes negativas das duas componentes principais.

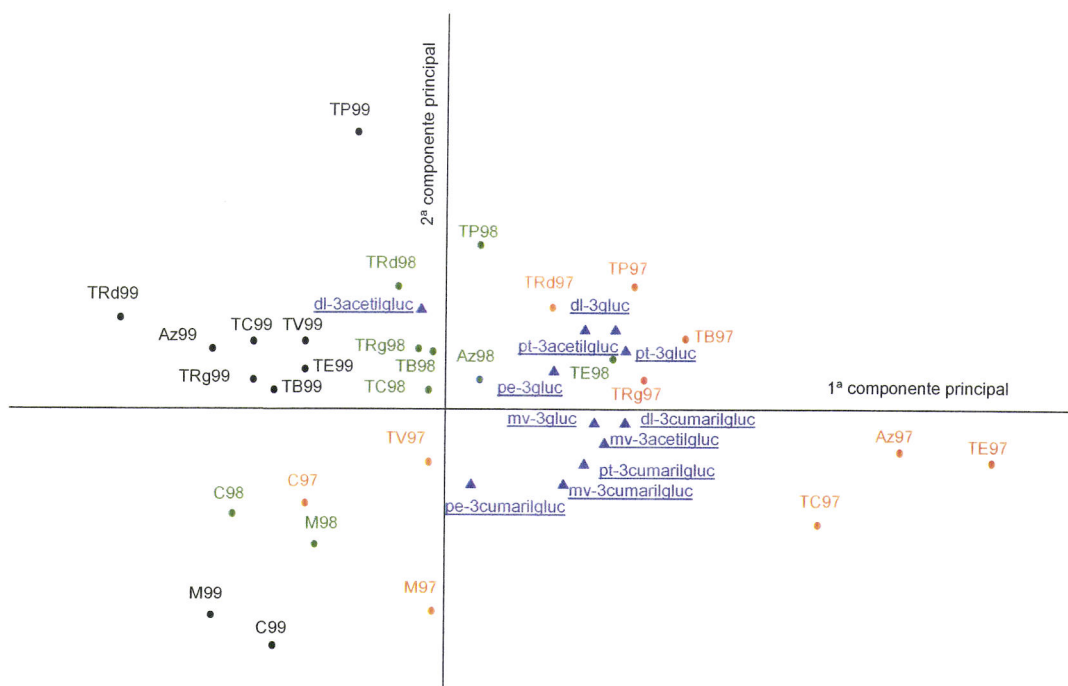


Figura 4.11 – Projecção dos vinhos tintos e das antocianinas monoméricas no plano definido pelas duas primeiras componentes principais

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira; T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonéz; TC - Tinta Caiada; M – Moreto

dl-3gluc - delfinidina-3-monoglucósido; **pt-3gluc** - petunidina-3-monoglucósido; **pe-3gluc** - peonidina-3-monoglucósido; **mv-3gluc** - malvidina-3-monoglucósido; **dl-3acetilgluc** - delfinidina-3-acetilglucósido; **pt-3acetilgluc** - petunidina-3-acetilglucósido; **dl-3cumarilgluc** - delfinidina-3-cumarilglucósido; **mv-3acetilgluc** - malvidina-3-acetilglucósido; **pt-3cumarilgluc** - petunidina-3-cumarilglucósido; **pe-3cumarilgluc** - peonidina-3-cumarilglucósido; **mv-3cumarilgluc** - malvidina-3-cumarilglucósido.

IV.6.2.3. Procianidinas

Nos quadros a seguir apresentados (4.7 e 4.8) encontram-se os teores determinados para as procianidinas dos diferentes vinhos tintos em estudo. Apenas foi possível dosear as procianidinas B1, B2, B3, B4 e T2.

Ricardo da Silva *et al.*, (1992) referem para a casta Castelão valores mais elevados das procianidinas mencionadas, embora em vinhos com maior acidez.

Costa (1997) refere para vinhos clonais de Aragonéz, Castelão e Trincadeira valores inferiores aos aqui apresentados, excepto no que se refere ao vinho não clonal de Aragonéz que apresenta valores mais elevados de procianidina B2.

Da observação dos valores apresentados no quadro relativo aos teores de procianidinas dos diferentes vinhos tintos de Évora, verifica-se que a procianidina B1 é sempre a mais abundante. As procianidinas B3 e T2 são as que apresentam um maior diferença quando observamos os dois anos em estudo.

Quadro 4.7 – Procianidinas nos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1

| (mg/L) | T | | C | | Az | | TC | | M | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| B1 | 39,54 | 31,49 | 51,65 | 83,18 | 31,69 | 44,71 | 23,31 | 59,18 | 36,66 | 73,40 |
| B2 | 14,58 | 15,81 | 12,69 | 15,73 | 10,53 | 10,08 | 7,70 | 15,4 | 8,89 | 12,79 |
| B3 | 6,41 | 1,28 | 4,23 | 7,91 | 7,63 | 10,28 | 2,72 | 15,70 | 2,44 | 5,98 |
| B4 | 5,25 | 4,99 | 3,24 | 6,22 | 4,39 | 3,27 | 2,67 | 4,15 | 3,10 | 4,50 |
| T2 | 7,05 | 1,37 | 9,45 | 12,29 | 7,61 | 9,81 | 4,13 | 9,66 | 5,93 | 14,81 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC - Tinta Caiada; M – Moreto

Quadro 4.8 – Procianidinas nos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2

| (mg/L) | E | | P | | B | | Rd | | Rg | | V |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 |
| B1 | 39,54 | 31,49 | 15,84 | 42,26 | 15,52 | 33,47 | 22,23 | 24,72 | 26,35 | 49,04 | 16,58 |
| B2 | 14,58 | 15,81 | 7,51 | 16,12 | 7,35 | 12,33 | 5,0 | 8,75 | 8,44 | 12,08 | 10,29 |
| B3 | 6,41 | 1,28 | 3,95 | 11,08 | 1,50 | 6,69 | 3,89 | 4,18 | 4,75 | 10,32 | 4,19 |
| B4 | 5,25 | 4,99 | 7,07 | 6,96 | 2,68 | 7,58 | 2,03 | 2,55 | 2,90 | 4,92 | 1,44 |
| T2 | 7,05 | 1,37 | 4,21 | 15,86 | 5,26 | 12,66 | 4,76 | 8,32 | 7,05 | 19,29 | 4,68 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira

Já relativamente aos diferentes vinhos da casta Trincadeira, verifica-se que volta a ser a procianidina B1 a que apresenta valores mais elevados e verifica-se também uma grande diferença nos teores doseados entre os dois anos.

IV.6.3.A cor dos vinhos

O estudo da cor dos vinhos brancos e tintos do ensaio 1 e do ensaio 2 apresenta-se nos quadros seguintes (4.9 a 4.12).

Os vinhos brancos das diferentes castas apresentam valores de luminosidade (L) elevados, que é o mesmo que dizer que os vinhos tinham uma cor brilhante. Valdés (1999) em vinhos brancos da variedade Cayetana encontrou valores semelhantes. Os valores do parâmetro a^* são negativos e os do parâmetro b^* são positivos. Isto significa que a cor dos vinhos se localiza no 2º quadrante do plano definido pelas variáveis ($-a^*$) e ($+b^*$) que é onde se situam as cores verdes a amarelas, o que significa que estes vinhos têm uma matriz amarela-esverdeada. Os valores de b^* são superiores aos valores absolutos de a^* o que implica que a

componente amarela da cor destes vinhos é superior à componente verde. Os vinhos da casta Arinto apresentam sempre os valores mais elevados de b^* sendo por isso os vinhos onde a componente amarela da cor será mais evidente.

Quadro 4.9 – Parâmetros da cor dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora - Ensaio 1

| | R | AV | RO | A | Pr |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1997 | | | | | |
| I | 0,11 | 0,10 | 0,14 | 0,15 | 0,12 |
| L | 98,61 | 98,79 | 98,08 | 98,46 | 98,45 |
| a^* | -0,81 | -0,73 | -0,32 | -1,29 | -0,66 |
| b^* | 5,68 | 5,15 | 6,88 | 7,39 | 5,69 |
| 1998 | | | | | |
| I | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,15 | 0,07 |
| L | 98,73 | 98,45 | 98,12 | 98,08 | 99,26 |
| a^* | -1,06 | -0,91 | -1,30 | -2,02 | -0,97 |
| b^* | 4,52 | 4,81 | 5,19 | 6,55 | 3,96 |
| 1999 | | | | | |
| I | 0,14 | 0,10 | 0,11 | 0,11 | 0,11 |
| L | 97,94 | 99,01 | 98,75 | 99,03 | 98,37 |
| a^* | -1,33 | -1,13 | -0,95 | -1,68 | -1,01 |
| b^* | 6,17 | 5,06 | 5,58 | 6,17 | 4,39 |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; RO – Rabo de Ovelha; A - Arinto; Pr – Perrum; I – intensidade; L – luminosidade.

Os vinhos da casta Roupeiro das diferentes sub-regiões (quadro 4.10) apresentam também uma cor brilhante, traduzida pelos elevados valores de luminosidade. Os valores de a^* são sempre negativos com excepção do vinho de Borba de 1997 que apresenta um valor positivo.

Os vinhos tintos das diferentes castas em Évora (quadro 4.11) apresentam valores de intensidade variando entre 4,05 e 9,32. Dallas e Laureano (1994) referem valores de intensidade variando entre 6,6 e 10,6 para vinhos das castas Periquita, Tinta Roriz e Tinta Barroca com diferentes níveis de SO_2 . Os mesmos autores referem para a tonalidade valores variando entre 0,47 e 0,64. Os vinhos do presente estudo apresentam valores de tonalidade ligeiramente superiores.

Em todos os vinhos tintos se verifica que o valor de a^* é muito superior ao valor de b^* , o que significa que os vinhos apresentam uma cor vermelha viva. Os valores de b^* são sempre positivos, a indicar que a componente amarela é superior à componente azul da cor destes vinhos, o que é um resultado normal atendendo a que se trata de vinhos jovens.

Quadro 4.10 – Parâmetros da cor dos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2

| | E | P | B | Rd | Rg | V |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1997 | | | | | | |
| I | 0,11 | 0,06 | 0,06 | 0,09 | 0,08 | 0,11 |
| L | 98,61 | 99,48 | 99,20 | 98,96 | 99,23 | 98,58 |
| a* | -0,81 | -0,83 | 0,04 | -0,93 | -0,70 | -0,52 |
| b* | 5,68 | 3,52 | 3,26 | 5,03 | 4,17 | 5,71 |
| 1998 | | | | | | |
| I | 0,10 | 0,07 | | 0,12 | 0,13 | 0,11 |
| L | 98,73 | 98,93 | | 98,22 | 97,70 | 98,77 |
| a* | -1,06 | -0,74 | | -1,15 | -1,03 | -1,39 |
| b* | 4,52 | 2,75 | | 4,64 | 4,63 | 5,73 |
| 1999 | | | | | | |
| I | 0,14 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | 0,10 |
| L | 97,94 | 99,74 | 99,11 | 99,34 | 99,65 | 99,20 |
| a* | -1,33 | -1,73 | -0,85 | -1,26 | -1,03 | -1,38 |
| b* | 6,17 | 4,64 | 4,16 | 4,71 | 3,64 | 5,46 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira
I – intensidade; L – luminosidade.

Quadro 4.11 – Parâmetros da cor dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora - Ensaio 1

| | T | C | Az | TC | M |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1997 | | | | | |
| I | 7,18 | 5,54 | 6,59 | 6,26 | 4,26 |
| T | 0,75 | 0,73 | 0,83 | 0,62 | 0,74 |
| L | 79,68 | 83,84 | 81,31 | 80,78 | 87,17 |
| a* | 21,34 | 17,68 | 17,36 | 23,72 | 13,78 |
| b* | 5,54 | 3,48 | 4,86 | 0,16 | 1,43 |
| 1998 | | | | | |
| I | 5,67 | 5,01 | 9,28 | 6,11 | 4,05 |
| T | 0,78 | 0,80 | 0,89 | 0,80 | 0,79 |
| L | 83,38 | 85,19 | 74,19 | 81,80 | 88,03 |
| a* | 17,31 | 15,48 | 19,46 | 18,15 | 12,53 |
| b* | 2,53 | 1,90 | 2,74 | 1,35 | 2,06 |
| 1999 | | | | | |
| I | 8,38 | 6,05 | 7,92 | 9,32 | 4,27 |
| T | 0,87 | 0,78 | 0,82 | 0,71 | 0,72 |
| L | 76,96 | 82,73 | 77,86 | 73,24 | 87,78 |
| a* | 20,06 | 18,74 | 20,25 | 28,73 | 14,35 |
| b* | 5,26 | 2,77 | 4,01 | 0,15 | 3,31 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC - Tinta Caiada; M – Moreto
I – intensidade; T – tonalidade; L – luminosidade.

Os vinhos da casta Trincadeira das diferentes sub-regiões (quadro 4.12) apresentam valores de intensidade que variam entre 4,81 e 14,11, sendo sempre mais elevada no vinho de Portalegre. São também os vinhos de Portalegre que apresentam uma luminosidade menor e os mais elevados valores de a*.

Quadro 4.12 – Parâmetros da cor dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2

| | E | P | B | Rd | Rg | V |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1997 | | | | | | |
| I | 7,18 | 14,11 | 6,98 | 7,44 | 6,86 | 5,53 |
| T | 0,75 | 0,62 | 0,68 | 0,65 | 0,64 | 0,81 |
| L | 79,68 | 62,38 | 78,77 | 77,55 | 79,10 | 84,53 |
| a* | 21,34 | 38,38 | 23,02 | 25,06 | 24,12 | 15,92 |
| b* | 5,54 | 3,29 | 0,76 | 0,17 | 0,37 | 5,02 |
| 1998 | | | | | | |
| I | 5,67 | 8,50 | 7,82 | 6,42 | 6,87 | |
| T | 0,78 | 0,74 | 0,74 | 0,80 | 0,73 | |
| L | 83,38 | 75,61 | 77,03 | 81,33 | 79,38 | |
| a* | 17,31 | 24,63 | 23,30 | 19,28 | 21,67 | |
| b* | 2,53 | 2,35 | 1,11 | 2,16 | 0,21 | |
| 1999 | | | | | | |
| I | 8,38 | 11,18 | 4,81 | 6,84 | 7,96 | 7,34 |
| T | 0,87 | 0,66 | 0,82 | 0,79 | 0,82 | 0,77 |
| L | 76,96 | 68,76 | 85,66 | 80,18 | 77,35 | 78,64 |
| a* | 20,06 | 34,96 | 15,29 | 19,42 | 21,55 | 22,22 |
| b* | 5,26 | 0,61 | 1,96 | 3,02 | 3,10 | 1,82 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira
 I – intensidade; T – tonalidade; L – luminosidade.

Os valores indicados nos quadros 4.9 a 4.12 foram submetidos a uma análise em componentes principais. As projecções das diferentes amostras e variáveis no plano definido pelas duas primeiras componentes principais encontram-se representadas na figura 4.12 para os vinhos brancos e na figura 4.13 para os vinhos tintos.

No caso dos vinhos brancos a primeira componente principal contribui com 57,6 % para explicar a variância entre as amostras, enquanto a segunda componente principal contribui com 30,9%. Para a primeira componente principal as variáveis que estão mais relacionadas são L e b* com coeficientes de correlação de 0,926 e -0,788. Na segunda componente principal a variável mais relacionada é a*, com coeficiente de correlação de -0,902. Os vinhos da casta Arinto localizam-se todos no mesmo quadrante, apresentando valores baixos de a*. Os vinhos de Rabo de Ovelha localizam-se na parte negativa da primeira componente principal e os vinhos Perrum na parte negativa da segunda componente principal.

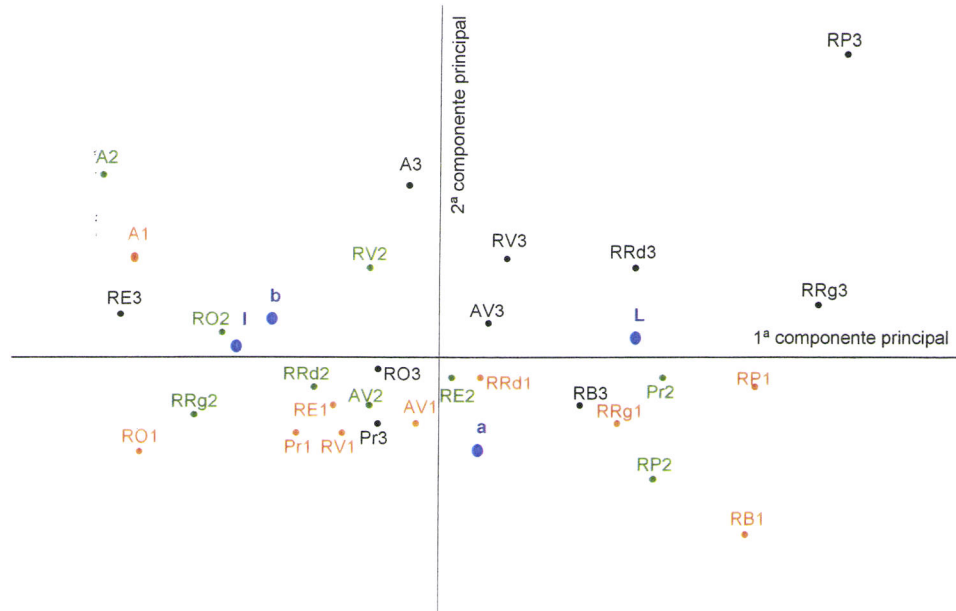


Figura 4.12 – Projecção dos vinhos brancos e das variáveis cromáticas no plano definido pelas duas primeiras componentes principais

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; RO – Rabo de Ovelha; A - Arinto; Pr – Perrum; I – intensidade; L – luminosidade;

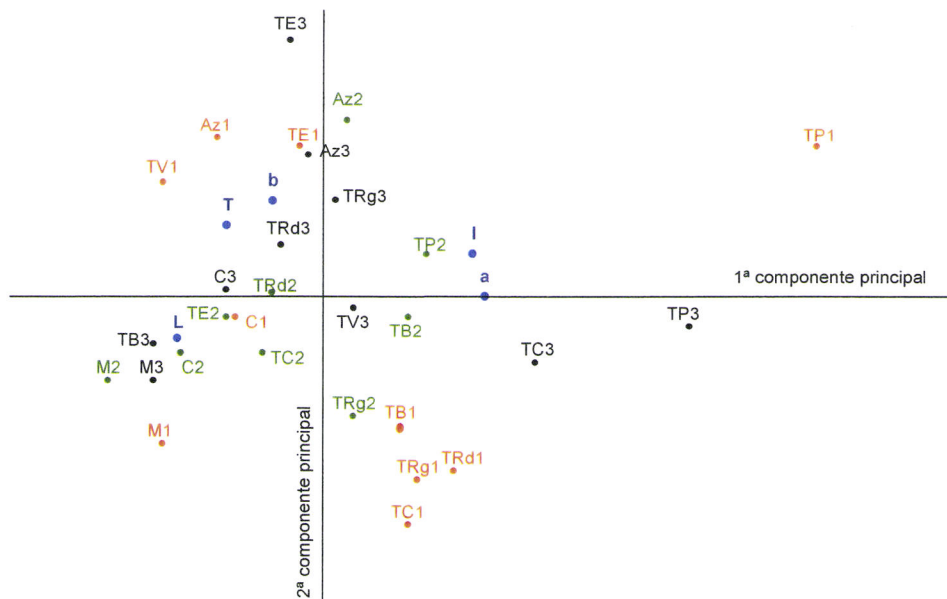


Figura 4.13 - Projecção dos vinhos tintos e das variáveis cromáticas no plano definido pelas duas primeiras componentes principais

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonéz; TC - Tinta Caiada; M – Moreto; I – intensidade; T – tonalidade; L – luminosidade;

Para os vinhos tintos verifica-se que 64,44% da variância entre as amostras é explicada pela primeira componente principal e apenas 27,22 é explicada pela segunda componente principal. As variáveis T, L e a* estão mais relacionadas com a primeira componente principal apresentando coeficientes de correlação de 0,913, -0,941 e 0,992. A variáveis b* está mais relacionada com a segunda componente principal apresentando um coeficiente de correlação de 0,842. No caso concreto dos vinhos tintos verifica-se que é possível agrupar os vinhos da casta Moreto visto todos eles apresentarem baixos valores dos parâmetros I e a* e elevados valores do parâmetro L. O mesmo raciocínio se pode aplicar aos vinhos Castelão, mesmo com o vinho de 1999 num quadrante diferente. Os vinhos Aragonez localizam-se na parte positiva da segunda componente e os vinhos de Tinta Caiada na parte negativa da mesma componente

IV.7. Conclusões

O estudo efectuado para as uvas e vinhos das diferentes castas tintas e da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões permite-nos retirar algumas conclusões.

1. em todas as amostras de uvas das castas tintas em estudo, a malvidina é sempre a antocianina mais abundante em qualquer dos sub-grupos de antocianinas glucosiladas, acetiladas ou cumariladas. A cianidina-3-monoglucósido é a antocianina menos abundante. Quantitativamente o total de antocianinas cumariladas é superior ao total de antocianinas acetiladas. As uvas das castas Castelão e Trincadeira da Vidigueira são as que apresentam menores valores de antocianinas monoméricas;
2. a análise em componentes principais dos valores percentuais encontrados para as antocianinas das películas das castas tintas permite concluir que, apesar dos anos, é possível determinar um perfil para as castas, visto ser possível definir grupos consoante a casta;
3. o estudo das principais famílias de compostos fenólicos dos vinhos tintos em estudo revela que embora existam diferenças entre os vinhos dos diferentes anos, não é possível estabelecer uma relação nem com as castas nem com as sub-regiões de origem das uvas;
4. o estudo da composição em antocianinas monoméricas dos vinhos tintos em estudo permite concluir que, tal como se havia verificado para as uvas, a malvidina é a antocianina mais abundante, quer na forma de monoglucósido, quer esterificada com o ácido acético ou o ácido p-cumárico. As castas Castelão e Moreto apresentam nos três anos em estudo um teor baixo de delphinidina-3-monoglucósido nos vinhos. As castas Tinta Caiada e Aragonez apresentam um teor baixo em peonidina-3-monoglucósido;

5. a análise em componentes principais das antocianinas monoméricas dos vinhos tintos mostra uma clara influência do factor ano na composição dos vinhos e um perfil semelhante das castas Moreto e Castelão, independente do ano;
6. o estudo das procianidinas dos vinhos tintos permite-nos afirmar que, em todos os vinhos em estudo a procianidina B1 é a mais abundante. O factor ano parece exercer grande influência nos teores em procianidinas destes vinhos, visto as quantidades determinadas nos vinhos das mesmas castas e das mesmas sub-regiões nos dois anos em estudo serem muito diferentes;
7. no estudo da cor dos vinhos, e no caso da casta branca Arinto e das castas tintas Moreto, Aragonez e Castelão, foi possível agrupá-las utilizando a análise em componentes principais. Porém, este estudo não permitiu diferenciar os vinhos nem segundo a sub-região, nem segundo o ano.

IV.8. Bibliografia

- Allen, M. (1994). *Advanced Oenology*. Charles Sturt University
- Alvarez, M.C.P (1997) *Evolución de los antocianos en presencia de otros componentes fenólicos del vino*. PhD. Universidad de Vigo. Facultad de Ciencias
- Bakker, J.; Bridle, P.; Timberlake, C. F. (1986). Tristimulus measurements (CIELAB 76) of Port wine colour. *Vitis* **25**: 67-78
- Bourzeix, M.; Weyland, D.; Heredia, N. (1986). Étude des catéchines et des procyanidols de la grappe de raisin, du vin et d'autres dérivés de la vigne. *Bull. O.I.V.*, **669 - 672**: 1175-1254.
- Brouillard, R.; Delaporte, B.; Chahine, J. M. E. L. H.; Dubois, J. E. (1979). Chimie des pigments anthocyaniques. Spectre d'absorption uv-visible de la forme chalcone de la glucoside-3 malvidine. *Journal de Chimie Physique* **76** (3): 273-276
- Calò, A.; Tomasi, D.; Cravero, M.C.; Di Stefano, R. (1994). Contributo alla caratterizzazione e classificazione varietale (*Vitis* sp), attraverso la determinazione degli antociani e degli acidi idrossicinnamoil tartarici della buccia di varietà a bacca rossa. *Annali dell'Istituto Sperimentale per L'Enologia Asti*. Vol XXV nº 1054: 47-61
- Cástino, M.; Lanteri, S.; Frank, I. (1990). Correlazione fra parametri oggettivi di definizione del colore e la valutazione sensoriale in un gruppo di vini Barbaresco *Vignevini*, **11**:57-64
- Costa, M. G. P. (1997). Contributo para a caracterização físico-química das castas Castelão Francês, Trincadeira e Aragonez no Alentejo. *Relatório do trabalho de fim de curso de Engenharia Agro-Industrial*. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa
- Cravero, M. C. e Di Stefano, R. (1990). I composti fenolici e l'origine varietale delle uve. *Riv. Vitic. Enol.*, **1**: 33-44
- Dallas, C. e Laureano, O. (1994). Effect of SO₂ on the extraction of individual anthocyanins and colored matter of three Portuguese grape varieties during winemaking. *Vitis* **33**: 41-47

Capítulo IV

- Dallas, C.; Ricardo da Silva, J. M.; Laureano, O. (1995). Degradation of oligomeric procyanidins and anthocyanins in a Tinta Roriz red wine during maturation. *Vitis* **34**: 51-56
- Dallas, C. (1998). Étude des transformations chimiques des anthocyanines et procyanidines dans les vins rouges. Tese de Doutoramento. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa
- Di Stefano, R.; Cravero, M. C.; Gentilini, N. (1989). Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini. *L'Enotecnico* **5**: 83-89
- Di Stefano, R. (1996). Chemical methods in varietal characterization. *Riv. Vitic. Enol.*, **1**: 51-56
- Di Stefano, R. e Cravero, M. C. (1990). Frazionamento dei polifenoli dei vini rossi. *L'Enotecnico* **26** (3), 99-106
- Di Stefano, R. e Maggiorotto, G. (1995). Antociani, acidi idrossicinnamici e flavonoli del frutto, delle foglie, dei raspi e dei tralci delle vite. *Riv. Vitic. Enol.* **48** (2), 51-64
- Di Stefano, R.; Moriondo, G.; Borsa, D.; Gentilini, N.; Foti, S. (1994). Influenza di fattori climatici e colturali sul profilo antocianico varietale. *L'Enotecnico*, **4**: 73-77
- Gil-Muñoz, R.; Gómez-Plaza, E.; Martínez, A.; López-Roca, J. M. (1997). Evolution of the CIELAB and other spectrophotometric parameters during wine fermentation. Influence of some pre and posfermentative factors. *Food Research International* **30** (9): 699-705
- Glories, Y. (1984 a). La couleur des vins rouges. 1^a partie: les équilibres des anthocyanes et des tanins. *Connaissance Vigne Vin* **18** (3): 195-217
- Glories, Y. (1984 b). La couleur des vins rouges. 2^a partie: mesure, origine et interpretation. *Connaissance Vigne Vin* **18** (4): 253-271
- Guerra, C. C. (1997). Recherches sur les interactions anthocyanes-flavanols: application à l'interpretation chimique de la couleur des vins rouges. Thèse de Doctorat, University Victor Segalen Bordeaux 2, Bordeaux.
- Haslam, E. (1980). *In vino veritas*: oligomeric procyanidins and the ageing of red wines. *Phytochemistry*, **19**: 2577-2582
- Hernández-Agero, A. P. O.; Garcia de la Peña, M. E.; Torogos, J. H.; Priego, P. T.; Rozalen, P. N.; Cuadrillo, J. S. (1993). Contribución al estudio del color de los vinos españoles. *Vitivinicultura*, 11-12: 52-56
- Jordão, A.M.; Ricardo da Silva, J.M.; Laureano, O. (1998) Influência da rega na composição fenólica das uvas tintas da casta Touriga Francesa (*Vitis vinifera* L.) *Cienc. Tecnol. Aliment.* **2**(2): 60-73
- Mazza, G. e Brouillard, R. (1987). Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chemistry* **25**: 207-225
- Moretti, S. (1992). Evoluzione dei composti fenolici e loro influenza sulle caratteristiche organolettiche dei vini. *Annali dell'Istituto Sperimentale per L'Enologia Asti*. Vol XXIII n° 981: 781-795

- Preston, N. W. e Timberlake, C. F. (1981). Separation of anthocyanin chalcones by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography* **214**: 222-228
- Revilla, E.; Garcia-Beneytez, E.; Cabello, F.; Martín-Ortega, G.; Ryan, J.-M. (2001). Value of high-performance liquid chromatographic analysis of anthocyanins in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them. *Journal of Chromatography A*. **915**: 53-60
- Ribéreau-Gayon, P. e Stonestreet E. (1965) Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim.* **9**: 2649-2652
- Ribéreau-Gayon, P. (1965) Identification d'esters des acides cinnamiques et de l'acide tartrique dans les limbes et les baies de *V. vinifera*. *CR Acad Sci, Paris*, **260**: 341. citado por Cheynier, V.; Moutounet, M.; Sarni-Machado, P (1998) *Oenologie. Fondements Scientifiques et Technologiques. Collection Science & Techniques Agroalimentaires. Techniques & Documentation, Paris*, pp124-162
- Ribéreau-Gayon, J.; Peynaud, E.; Sudraud, P.; Ribéreau-Gayon, P. (1972). *Traité d'œnologie. Science et Techniques du vin. Tome 1. Dunod, Paris*, pp671
- Ribéreau-Gayon, P. (1973). Interprétation chimiques de la couleur des vins rouges. *Vitis* **12**: 119-142
- Ribéreau-Gayon, P.; Pontallier, P.; Glories, Y. (1983). Some interpretation of colour changes in young red wines during their conservation. *J. Sci. Food Agric.*, **34**: 505-516
- Ricardo da Silva, J. M. (1990). Separation and quantitative determination of grape and wine procyanidins by high performance reversed phase liquid chromatography. *J. Sci. Food Agric.* **53**: 85-92
- Ricardo da Silva, J.; Belchior, A.P.; Spranger, M.I.; Bourzeix, M. (1992). Oligomeric procyanidins of three grapevines varieties and wines from Portugal. *Sciences des Aliments*, **12**: 223-237
- Ricardo da Silva, J. M. (1995). Estrutura e composição das procianidinas da uva e do vinho. Efeitos potenciais na saúde. *3º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo. Évora, Portugal* Vol. 2: 343-355
- Roggero, J. P.; Coen, S.; Ragonnet, B. (1986). High performance liquid chromatography survey on changes in pigment content in ripening grapes of Syrah. An approach to anthocyanin metabolism. *Am. J. Enol. Vitic.* **37** (1): 77-83
- Roggero, J. P.; Ragonnet, B.; Coen, S. (1984). Analyse fine des anthocyanes des vins et des pellicules de raisin par la technique H. P. L. C. étude de quelques cépages méridionaux. *Vigne et Vin* **327**: 38-42
- Romeyer, F. M.; Sapis, J. C.; Macheix, J. J. (1985). Hidroxycinnamic esters and browning potencial in mature berries of some grape varieties. *J. Sci. Food Agric.* **36**: 728-732
- Singleton, V. L. (1987). Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observations and practical implications. *Am. J. Enol. Vitic.* **38** (1): 69-77

Capítulo IV

- Somers, T.C. e Evans, M.E. (1986). Evolution of red wines. I. Ambient influences on colour composition during early maturation. *Vitis* **25**: 31-39
- Sudraud, P. (1958). Interpretation des courbes d'absorption des vins rouges. *Ann. Technol. Agric.* **7** (2): 203-208
- Timberlake, C. F. e Bridle, P. (1966). Spectral studies of anthocyanins and anthocyanidin equilibrium in aqueous solution. *Nature* **212**: 158-162
- Timberlake, C. F. e Bridle, P. (1976). The effect of processing and other factors on the colour characteristics of some red wines. *Vitis* **15**: 37-49
- Valdés, M. E. e Mateos, J. A. R. (1994). Elaboración de tintos en presencia de enzimas pectolíticos: evolución de compuestos polifenólicos. Incidencia de atributos cromáticos. *Alimentaria*, **6**: 63-68.
- Valdés, M. E. (1997). Incidencia de la tecnología empleada en compuestos responsables de la calidad de un vino blanco. PhD, Universidad de Extremadura, Badajoz.
- Valdés, M. E.; Bernalte, M. J.; Sabio, E. (1999). Vinificaciones monovarietales con cv "Cayetana". Estudio del efecto del empleo de coadyuvantes de desfangado. III. Incidencia en la composición polifenólica y en el color. *Alimentaria* **Julio-Agosto**, 139-144.
- Wulf, L. W. e Nagel, W. C. (1978). High-pressure liquid chromatographic separation of anthocyanins of *Vitis vinifera*. *Am. J. Enol. Vitic.* **29** (1): 42-49
- Zoecklein, B.W.; Fugelsang, K.C.; Gump, B.H.; Nury, F.S. (1995). *Wine analysis and production*. The Chapman & Hall Enology Library. International Thompson Publishing

CAPÍTULO V - COMPOSIÇÃO AROMÁTICA DAS UVAS E DOS VINHOS

RESUMO: É apresentada uma revisão bibliográfica sobre os compostos responsáveis pelo aroma varietal das uvas e dos vinhos e sobre os aromas de fermentação dos vinhos. Apresentam-se e discutem-se os resultados dos compostos precursores dos aromas das uvas de 1998, doseados nas polpas e nas películas e os compostos precursores dos aromas e os aromas de fermentação doseados nos vinhos de 1997 e 1998. Os compostos obtidos por hidrólise dos precursores glicosilados das uvas e dos vinhos permitem avançar características varietais e os aromas de fermentação permitem verificar as diferenças existentes entre os vinhos dos dois anos em estudo.

V.1. Introdução

O aroma dos vinhos resulta de uma interacção entre compostos provenientes das uvas, das fermentações e do envelhecimento dos vinhos. Aos aromas varietais provenientes das uvas, sobrepõem-se os aromas pré-fermentativos resultantes das tecnologias aplicadas no período de tempo que decorre entre a vindima e a fermentação vinária. As películas, onde se encontram a maior parte dos precursores aromáticos são particularmente sensíveis a estas operações. A fase seguinte, a da fermentação, é onde o mosto, sobre a acção de leveduras e bactérias dá origem a um sem número de compostos voláteis, que constituem os aromas de fermentação. Finalmente durante o envelhecimento, todos estes compostos são sujeitos a evoluções, dando origem nos vinhos velhos ao "bouquet" (Vernin, 1986) (Muñoz-Organero e Orti, 1997).

O aroma dos vinhos está dependente de uma série de factores, a começar pela casta, pelas condições edafo-climáticas, pelos diversos processos tecnológicos empregues durante a vindima, pelas condições de fermentação e finalmente pelo modo de armazenamento e conservação dos vinhos. Ao longo de todos estes processos os aromas desenvolvem-se e modificam-se.

Sendo o vinho uma mistura hidro-alcoólica complexa o seu aroma é também de uma grande complexidade, tendo sido já identificados na sua fracção volátil mais de 800 componentes, de diferentes naturezas químicas, alguns existentes em concentrações ínfimas e outros muito instáveis originando artefactos analíticos. A investigação nesta área continua e ainda recentemente foram encontrados novos compostos (Ortega-Heras *et al.*, 2002)

V.1.1. O aroma varietal

O aroma varietal é em grande parte responsável pela tipicidade aromática de um vinho e está intimamente ligado à variedade de uva que lhe deu origem. Os estudos efectuados sobre os aromas das uvas incidem particularmente sobre as castas aromáticas como o Moscatel, mas dada a crescente importância económica das variedades não aromáticas, o seu estudo tem sido cada vez mais alvo do trabalho de diversos investigadores.



As uvas de cada casta possuem um perfil característico de compostos terpénicos, norisoprenoides e compostos benzenóicos cujas quantidades são variáveis com o grau de maturação das uvas (Park *et al.*, 1991) (Reynolds *et al.*, 1993) e o número de sementes por bago (Ummarino e Di Stefano, 1997). As técnicas culturais também exercem a sua influência, nomeadamente a disponibilidade de azoto, e o clima. Reynolds e Wardle (1989,) estudaram o efeito da desfolha das vinhas e do espaçamento das videiras nos teores em compostos terpénicos concluindo que estas práticas afectam a composição terpénica dos mostos.

O potencial aromático das uvas é dado pelas substâncias aromáticas livres, capazes de serem perceptíveis directamente pelas mucosas do nariz, muito odorantes, que são principalmente terpenos e norisoprenoides, em geral presentes em quantidades muito baixas, e pelos compostos precursores de aromas. Entre estes últimos, distinguem-se os não específicos como os açúcares, os aminoácidos, os ácidos gordos polinsaturados, que originam a maior parte dos compostos voláteis presentes no vinho, independentemente da variedade, e, por outro lado os precursores mais específicos, que originam as substâncias responsáveis pela tipicidade de determinados vinhos. Estes precursores aromáticos específicos são os compostos voláteis unidos a substâncias de elevado peso molecular como diversos glucósidos, dos quais se libertam por hidrólise enzimática. Em todas as variedades de uvas estudadas os aromas precursores encontram-se em maior concentração que os aromas livres (Williams *et al.*, 1991), mas são sempre mais abundantes nas castas aromáticas (Park *et al.*, 1991).

Nas uvas e nos vinhos os compostos voláteis como os terpenos, norisoprenoides os álcoois fenólicos e alifáticos acumulam-se principalmente sob a forma de glicoconjugados, mono (glucose) e diglucósidos (arabinose, ramnose, apiose) que não são voláteis nem perceptíveis em termos aromáticos (Spagna *et al.*, 1998b).

É com base no teor em compostos varietais livres e glicosilados que as uvas são classificadas de aromáticas ou neutras, sendo as primeiras muito mais ricas em compostos terpénicos (Di Stefano *et al.*, 1996).

V.1.1.1. Os compostos monoterpénicos

Nas uvas os terpenos existem principalmente nas películas (Cordonnier e Bayonove, 1981) o que implica que os vinhos feitos com contacto das películas sejam mais ricos nestes compostos (Cabaroğlu *et al.*, 1997). Porém, o perfil aromático do sumo pode não ser igual ao perfil aromático das películas. Por exemplo, o geraniol¹ e o nerol² localizam-se mais nas películas, enquanto que o linalol³ se distribui mais homogeneamente entre a película e a polpa (Cordonnier e Bayonove, 1978).

¹ (E)-3,7-dimetil-octa-2,6-diene-1-ol

² (Z)-3,7-dimetil-octa-2,6-diene-1-ol

³ 3,7-dimetil-octa-1,6-diene-3-ol

Nas uvas, e conseqüentemente nos vinhos, estão identificados numerosos compostos terpênicos, que podemos agrupar em distintas famílias:

- Álcoois terpênicos: são compostos muito interessantes do ponto de vista olfativo por terem aromas florais característicos. Entre estes compostos encontram-se o linalol, o geraniol, o nerol, o citronelol⁴, o hotrienol, o ácido gerânico, o α -terpineol, que em maior ou menor quantidade se encontram em todas as variedades de uva (Vernin, 1997). As suas estruturas encontram-se esquematizadas na figura 5.1

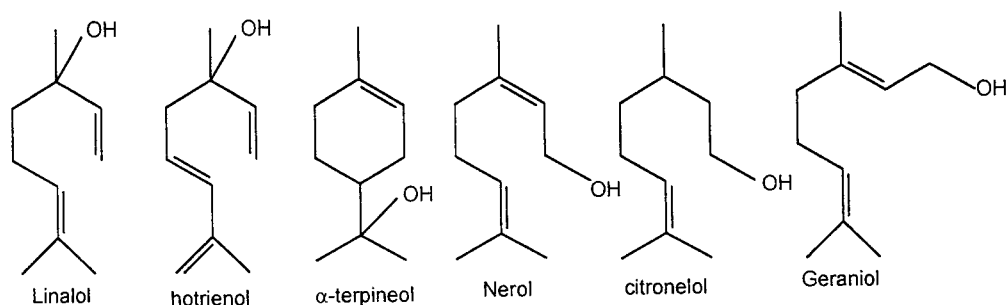


Figura 5.1 – Estruturas químicas dos principais álcoois terpênicos

- Dióis terpênicos: são moléculas idênticas às anteriores mas com duas funções álcool, que os tornam mais solúveis mas menos aromáticos. Entre estes compostos encontramos o hidroxineral⁵, o hidroxigeraniol⁶, o hidroxicitronelol⁷.
- Óxidos terpênicos: são compostos que derivam do linalol. Aqui encontramos as formas *cis* e *trans* do óxido de anidrolinalol, as formas furânicas e pirânicas do óxido de linalol e o óxido de nerol. As estruturas químicas e a síntese dos óxidos de linalol encontram-se esquematizados na figura 5.2.

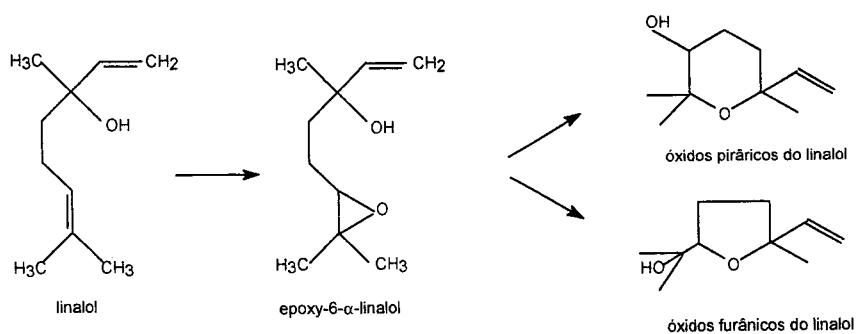


Figura 5.2 – Esquema da síntese dos óxidos de linalol

⁴ 3,7-dimetil-octa-6-ene-1-ol

⁵ (Z)- 3,7-dimetil-2-octa-1,7-diol

⁶ (E)-3,7-dimetil-2-octa-1,7-diol

⁷ 2,6-dimetil-2,6-octa-diol

Os terpenos voláteis que se encontram nas uvas provêm de uma série de precursores não voláteis presentes no fruto (Williams *et al.*, 1982). Assim, a par dos terpenos livres, uma parte do aroma dos uvas encontra-se na forma de terpenos glicosilados (Gunata *et al.*, 1990b), principalmente diglucósidos, por exemplo o α -L-arabinofuranosil- β -D-glucopiranosido, e o α -L-ramnopiranosil- β -D-glucopiranosido (Gunata *et al.*, 1990a). O teor de terpenos sob a forma de precursores glicosilados é geralmente muito superior ao teor de terpenos livres. Estes compostos funcionam como uma reserva adicional de aromas, uma vez que estes se libertam por hidrólise enzimática através de glicosidases ou por hidrólise ácida. Esta última ocorre naturalmente durante a vinificação e o armazenamento dos vinhos (Sefton *et al.*, 1994). A hidrólise enzimática é, no entanto, muito mais interessante porque é susceptível de desenvolver um aroma mais natural (Gunata *et al.*, 1990a). Como a maior parte dos precursores encontrados nos vinhos são diglucósidos a acção das glicosidases é sequencial actuando primeiro, por exemplo, uma α -L-arabinofuranosidase e depois uma β -D-glucopiranosidase (Spagna *et al.*, 1998a).

Ao longo da maturação das uvas o teor em terpenos livres aumenta, mas com a sobrematuração assiste-se a uma constância ou mesmo a um decréscimo, mais evidente no caso do linalol (Marais, 1987). A composição terpénica dos mostos e dos vinhos e as diferenças quantitativas existentes entre variedades são responsáveis por diferenças no aroma. Os terpenos podem ser considerados importantes factores de caracterização varietal (Muñoz-Organero e Orti, 1997) até porque não sofrem alterações por acção das leveduras de fermentação. O perfil monoterpénico de uma casta mantém-se independentemente da origem das uvas, apenas se observam variações quantitativas. Em climas quentes a intensidade destes compostos é menor e conseqüentemente observam-se diferenças sensoriais em vinhos das mesmas castas (Rapp, 1998). A estes compostos devem-se as notas florais e frutadas do aroma dos vinhos (Vernin, 1997).

V.1.1.2. Os compostos norisoprenoides

Os norisoprenoides em C_{13} são produtos da degradação dos carotenoides (Cabarroglu *et al.*, 1997), carotenos (β -caroteno) e xantofilas (luteína, violaxantina, neoxantina) e aparecem sobretudo na forma glicosilada. Os carotenoides existem nas uvas enquanto estas estão verdes e a partir do momento em que começam a amadurecer e a passar de verde a amarelo ou vermelho os carotenoides começam a dar origem aos compostos norisoprenoides (Razungles, 1998)

Apesar de se encontrarem em pequenas quantidades quer nas uvas quer nos vinhos, como têm um limiar de percepção muito baixo podem ter um importante impacto no aroma. À semelhança dos terpenos, o teor em norisoprenoides depende da casta e origem da uva, e é geralmente maior em uvas provenientes de climas quentes. Afinal ambos estes compostos têm uma via biossintética comum, vistos os carotenoides serem biossintetizados a partir do isopentil

difosfato, que por sua vez também é ponto de partida para a síntese de vários monoterpenos (Baumes *et al.*, 2002)

Entre os compostos norisoprenoides encontram-se as α e β ionona (violetas), o 3-oxo- α -ionol⁸ (tabaco), o vomifoliol⁹ e a 3-OH- β -damascona¹⁰ (rosas, tabaco, fruta). Das agliconas dos norisoprenoides encontradas em uvas e vinhos o 3-oxo- α -ionol e a 3-OH- β -damascona são as mais abundantes embora raramente os seus teores ultrapassem os 100 μ g/L (Baumes *et al.*, 2002). Durante o envelhecimento dos vinhos estes compostos sofrem alterações e obtêm-se outros compostos também norisoprenoides como a β -damascenona¹¹ (frutos exóticos), os vitispiranos (cânfora, eucalipto) (Vernin, 1997) os actinoidis¹², o Riesling acetal¹³, o TDN¹⁴, o hidroxi-TDN (Di Stefano *et al.*, 1998). Os vitispiranos e o TDN contribuem para o “Bouquet” dos vinhos (Marais e Pool, 1980), principalmente o TDN (Winterhalter *et al.*, 1990) que contribui particularmente para o odor a querosene típico dos vinhos velhos da casta Riesling (Versini *et al.*, 1996). As estruturas de alguns destes compostos estão esquematizadas na figura 5.3.

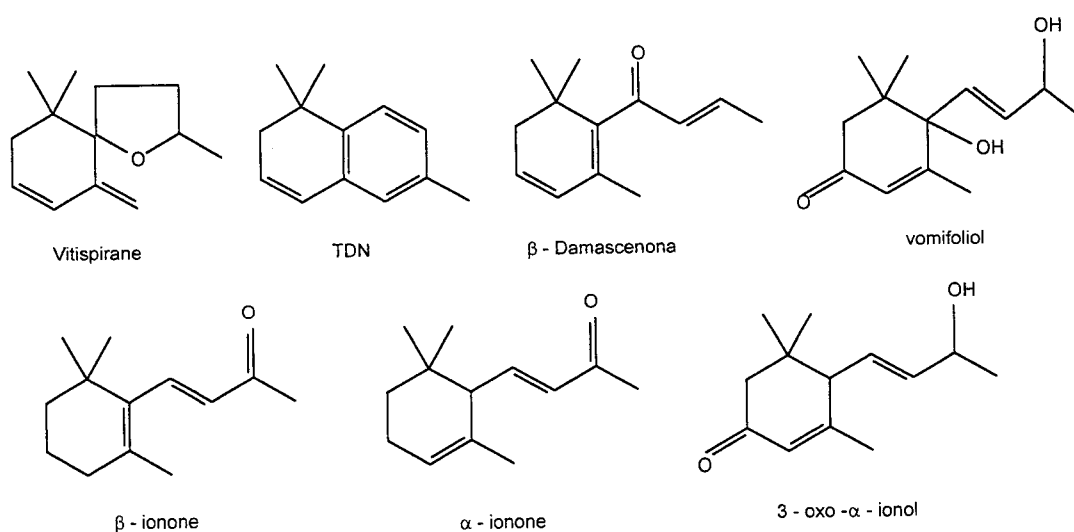


Figura 5.3 – Estruturas químicas de alguns norisoprenoides

Quer as agliconas, quer os seus produtos de transformação se têm revelado bons indicadores varietais. Embora a maior parte dos estudos efectuados sejam com as castas aromáticas, o certo é que nas castas neutras também se encontram compostos terpénico e

⁸ 9-hidroximegastigma-4,7-diene-3-ona

⁹ 6,9-dihidroximegastigma-4,7-diene-3-ona

¹⁰ 3-hidroximegastigma-5,8-diene-7-ona

¹¹ 8(E)-3,4,8,9-tetrahidro-7,8-dihidro-9-apo- β -caroteno-7-one

¹² 5,8-epoxy-3,4-didihidro-5,8-dihidro-9-apo-b-caroteno-9-ol

¹³ 2,2,6,8-tetrametil-7,11-dioxatriciclo[6.2.1.0.1,6]undec-4-ene

¹⁴ 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno

norisoprenoides, sendo a estes últimos que se atribui o maior peso na formação do aroma de vinhos provenientes de castas neutras (Di Stefano *et al.*, 1996).

V.1.1.3. Os compostos benzenóicos

Estes compostos derivam da via do ácido shiquímico e englobam uma série de compostos que se podem agrupar da seguinte forma (Di Stefano, 1996c):

- compostos com o anel benzénico não substituído – o álcool benzílico, o benzaldeído, o 2-fenil-etanol, o fenilacetaldéido.
- compostos com um grupo oxidrilo substituído – o salicilato de metilo, o 4-hidroxi-benzaldeído
- compostos com um grupo oxidrilo e um grupo metoxi substituídos – vanilina, álcool vanílico, álcool omanílico, álcool dihidroconiferílico e o eugenol.

A biossíntese destes compostos está ligada à biossíntese dos compostos fenólicos e por isso está dependente da variedade em causa, uma vez que é a variedade que determina o grau de hidroxilação ou metoxilação do anel benzénico B das antocianinas. O estudo destes compostos também se reveste de grande importância do ponto de vista da caracterização varietal. Na figura 5.4 estão representados alguns destes compostos.

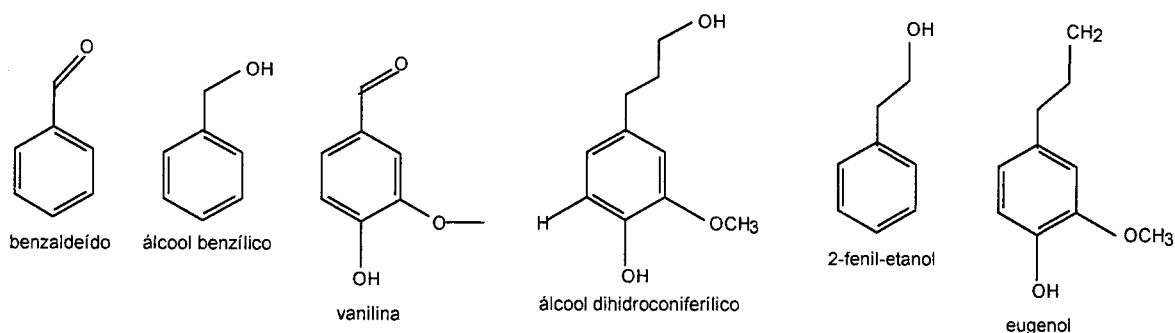


Figura 5.4 – Estruturas químicas de alguns compostos benzenóicos

V.1.2. O aroma pré-fermentativo

O aroma pré-fermentativo é a parte do aroma dos vinhos que está ligada a todas as manipulações que ocorrem no período de tempo que vai da colheita da uva ao início da fermentação alcoólica. Durante esta fase a uva é colhida, transportada, esmagada, e no caso dos vinhos brancos sofre ainda esgotamento e prensagem, sendo este período de intensa actividade enzimática (Cordonnier e Bayonove, 1981), que é acompanhada do enriquecimento dos mostos em compostos aromáticos principalmente aldeídos e álcoois em C6.

Na fracção dos compostos voláteis do mosto existem vários compostos com seis átomos de carbono: o hexanal, o *cis*-2-hexenal, o *trans*-2-hexenal, o hexanol, o *trans*-3-

hexenol, o *cis*-3-hexenol e o *trans*-2-hexenol (Cordonnier e Bayonove, 1981). Estes compostos não se encontram livres nas uvas mas formam-se quando o bago se rompe por oxidação enzimática dos ácidos linoleico e linolénico. Do ácido linoleico forma-se primeiro o hexanal e deste o hexanol. O ácido linolénico origina o *cis*-3-hexenal e deste o *trans*-2-hexenal. Do *cis*-3-hexenal passa-se a *cis*-3-hexenol e do *trans*-2-hexenal a *trans*-2-hexenol que por sua vez é reduzido a hexanol (Di Stefano e Ciolfi, 1982). Assim existe nas uvas um sistema enzimático produtor de aldeídos em C6 e um outro sistema que os transforma em álcoois (Cordonnier e Bayonove, 1981).

A concentração destas substâncias não depende da variedade da uva ou da sua origem (Di Stefano e Ciolfi, 1982), mas sim dos factores tecnológicos empregues como por exemplo, o tempo em que o mosto está em contacto com as películas, se há desengajo ou não, e no caso dos vinhos brancos do processo de prensagem. Para evitar a sua formação, dado terem um aroma herbáceo, é necessário inibir os sistemas enzimáticos responsáveis pela sua formação ou operar ao abrigo do oxigénio.

V.1.3. O aroma de fermentação

O aroma de fermentação engloba todos os compostos aromáticos que se formam durante a fermentação alcoólica e é a parte essencial do aroma dos vinhos (Rapp, 1998). A maior parte dos compostos voláteis presentes nos vinhos deriva directa ou indirectamente do metabolismo das leveduras, e condiciona de maneira relevante a qualidade dos mesmos. Esta qualidade está porém sempre ligada à qualidade da uva, que para além do seu contributo aromático original, influencia a fermentação e conseqüentemente a natureza e os teores de compostos que venham a ser sintetizados (Di Stefano, 1996b).

O principal produto volátil da fermentação é o etanol, que apesar de existir em quantidades muito elevadas tem pouca influência nas características aromáticas dos vinhos (Dubois, 1994). Os ésteres e os álcoois superiores produzidos durante a fermentação alcoólica já têm, por seu lado, um importante papel no aroma dos vinhos dependente do tipo de compostos presentes e das suas concentrações (Bertuccioli, *et al.* 1984) (Lambrechts e Pretorius, 2000). A produção destes, e de outros compostos, depende de vários factores que condicionam as fermentações como a composição do mosto, a variedade de uva, a levedura utilizada (Edwards *et al.*, 1990) (Moreno *et al.*, 1991), a temperatura de fermentação (Moreno *et al.* 1988), a oxidação inicial do mosto (Valero *et al.*, 2002), a ocorrência da fermentação maloláctica (Maicas *et al.*, 1999) e outras práticas de vinificação.

V.1.3.1. Ésteres

Os ésteres são componentes maioritários dos vinhos, e juntamente com os álcoois superiores formam os principais constituintes do aroma dos vinhos.

Os ácidos e os álcoois em estado livre reagem entre eles para formar os ésteres, embora esta reacção seja lenta e reversível num meio com água. É por esta via que aparecem no decurso do envelhecimento os ésteres ácidos e neutros dos ácidos dicarboxílicos. Mas a principal origem dos ésteres é o metabolismo secundário das leveduras durante a fermentação alcoólica, por esterificação enzimática entre os álcoois livres e os ácidos carboxílicos na sua forma activa, os acil-CoA (Dubois, 1994). A chave para a sua síntese é sempre o acil-CoA que pode provir do catabolismo dos ácidos gordos ou da repressão da síntese de ácidos gordos insaturados. Como a repressão da síntese lipídica origina a formação de acil-CoA, a síntese dos ésteres está ligada à síntese dos ácidos gordos de cadeia curta ou média.

O teor em ésteres aumenta quando as leveduras têm condições menos favoráveis de crescimento. Em particular o teor em ésteres depende da levedura utilizada e da composição do mosto (Di Stefano, 1996b). Também a uva sendo uma fonte de ésteres do vinho tem influência, nomeadamente a variedade, o estado de maturação e a fertilização das vinhas.

O acetato de etilo é o éster mais abundante e encontra-se, como todos os outros ésteres em solução aquosa, em equilíbrio com o seu álcool, o etanol e o seu ácido, o ácido acético.

Os principais ésteres etílicos dos ácidos gordos provêm da etanolise dos acil-CoA provenientes do metabolismo lipídico, e os mais importantes são os ésteres etílicos dos ácidos de 4,6,8 e 10 átomos de carbono. A degradação dos lípidos durante a multiplicação das leveduras na fermentação favorece a abundância do acil-CoA. A formação destes ésteres é favorecida pela anaerobiose e pelo metabolismo fermentativo das leveduras. No caso dos vinhos brancos a clarificação do mosto favorece a formação destes compostos (Dubois, 1994). De entre eles citamos o butanoato de etilo, o hexanoato de etilo, o octanoato de etilo e o decanoato de etilo.

Outros ésteres etílicos podem-se formar a partir dos ácidos alfa-cetónicos do metabolismo comum dos açúcares e dos aminoácidos. É o caso do propanoato de etilo, do isobutanoato de etilo e dos isopentanoatos de etilo. A sua formação parece estar ligado com a presença de oxigénio na fermentação e a presença de ácido nicotínico (Dubois, 1994).

Ao longo da maturação dos vinhos os ésteres comportam-se de diferentes formas podendo aumentar ou diminuir, mas geralmente o mais aceite é que ésteres como o acetato de etilo, o dietil succinato, e em menor extensão os ésteres etílicos dos ácidos caprónico e caprílico aumentem com a idade dos vinhos. Por seu lado os ésteres acetato dos álcoois superiores, especialmente dos isoamil e 2-fenil álcoois tendem a diminuir (Marais e Pool, 1980).

V.1.3.2. Álcoois superiores

Os álcoois superiores são, juntamente com os ésteres, os compostos mais importantes formados durante a fermentação. Quantitativamente são também os mais importantes do

aroma dos vinhos. Neste grupo de substâncias encontram-se os álcoois alifáticos e os álcoois aromáticos.

Os álcoois podem ter origem:

- no metabolismo azotado – através de um mecanismo de transaminação um aminoácido do mosto cede o grupo NH_2 ao ácido cetoglutárico que se transforma em ácido glutâmico, enquanto o aminoácido passa a cetoácido podendo ser descarboxilado e reduzido a álcool, num processo conhecido como o mecanismo de Ehrlich.
- nos cetoácidos provenientes da via da glicólise – os cetoácidos provenientes desta via e que não sejam utilizados nas transaminações podem ser descarboxilados e reduzidos a álcool, num processo chamado biossíntese.

Estes dois mecanismos ocorrem simultaneamente, mas em diferentes extensões, consoante as condições iniciais do meio de fermentação. No caso dos vinhos, os mostos são ricos em açúcares e pobres em aminoácidos e predomina a via da biossíntese.

Em todos os processos de fermentação levados a cabo por levedura *S. cerevisiae*, o 1-propanol, o 2-metil-1-propanol, o 2-feniletanol, o 3-metil-1-butanol e o 2-metil-1-butanol (estes dois últimos também conhecidos por álcoois isoamílicos) são os álcoois superiores quantitativamente mais representativos, sendo o 3-metil-1-butanol o mais abundante (Di Stefano, 1996b). A influência que estes compostos têm no aroma dos vinhos é muito distinta. Segundo Dubois (1994) o propanol e o isobutanol (2-metil-1-propanol) não têm grande importância em termos aromáticos. O 2-feniletanol, com o seu odor característico a rosas, apresenta concentrações muito variadas consoante a levedura utilizada na fermentação, sendo que as leveduras *S. cerevisiae uvarum* originam teores mais elevados deste composto (Bertolini *et al.*, 1996; Giodici *et al.*, 1995). Este composto forma-se essencialmente a partir da fenilalanina do mosto. Já o 3-metil-1-butanol e o 2-metil-1-butanol, os isopentanois, apresentam um aroma muito semelhante e têm um papel importante no aroma dos vinhos visto que os seus teores ultrapassam frequentemente os seus limites de percepção (Dubois, 1994).

Para além dos já indicados, outros álcoois superiores se podem encontrar nos vinhos. O metionol e o mercapto-2-etanol provenientes do metabolismo da metionina e da cisteína, respectivamente, e ainda o 2-butanol e o 3-etoxi-1-propanol, estes últimos sem influência no aroma, mas indicativos de mau início de fermentação alcoólica (Dubois, 1994).

A formação destes compostos no decorrer da fermentação depende de vários factores, entre eles: a) o estado físico do mosto – turbidez e temperatura de fermentação (Garcia *et al.*, 1994), b) a composição química do mosto – pH, teor em açúcares, em oxigénio e em substâncias lipídicas, c) a levedura utilizada. Assim, em condições favoráveis de fermentação aumenta o teor em álcoois superiores.

O teor em álcoois superiores de um vinho está relacionado, nomeadamente, com o teor em azoto amoniacal assimilável do mosto. Quando se aumenta o azoto amoniacal, facilmente

assimilável pelas leveduras, verifica-se uma redução da transaminação dos aminoácidos e conseqüentemente diminuem os álcoois superiores, provenientes dos aminoácidos (Bosso, 1996). Por outro lado quando o mosto é pobre em azoto amoniacal os ácidos alfa-cetônicos acumulam-se e são descarboxilados de uma forma mais intensa (Dubois, 1994).

Ao longo da maturação dos vinhos o teor em álcoois superiores geralmente permanece constante (Marais e Pool, 1980).

V.1.3.3. Fenóis voláteis

Os fenóis voláteis são uma grande família de compostos, alguns dos quais fazem parte do aroma dos vinhos como o 4-etil-fenol, o 4-etil-guaiacol, o 4-vinil-fenol, o 4-vinil-guaiacol e o eugenol que têm limites de percepção muito baixos. As suas estruturas encontram-se esquematizadas na figura 5.5.

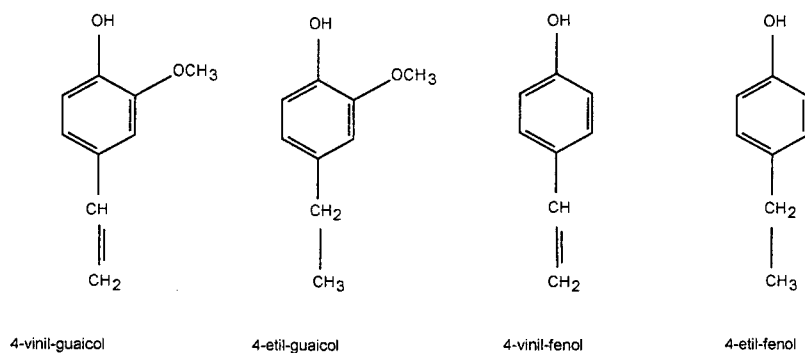


Figura 5.5 – Estrutura dos principais fenóis voláteis

Os compostos vinil fenóis provêm da descarboxilação enzimática, no decurso da fermentação alcoólica, dos ácidos fenólicos da série cinâmica, principalmente o ferrúlico e o p-cumárico provenientes das uvas. Já os etil fenóis têm origem bacteriana e formam-se a partir dos ácidos fenólicos ou dos correspondentes vinil fenóis (Boidron *et al.*, 1988). O ácido cafeiltartárico é muito mais abundante que o ferrúlico nas uvas, principalmente nas películas, o que faz com que este composto exista em maior quantidade nos vinhos tintos. Pelo contrário, na madeira, o ácido ferúlico é muito mais abundante nas madeiras, e por isso os vinhos envelhecidos em madeira, sejam brancos ou tintos têm teores mais elevados deste composto (Dubois, 1994). Uma outra origem para o 4-etil-fenol e para o 4-etil-guaiacol é a sua produção por leveduras do género *Brettanomyces/Dekkera* (Fugelsang *et al.*, 1993)

De entre os vários factores que podem afectar o teor destes fenóis nos vinhos, encontram-se a temperatura e a técnica de maceração carbónica, mas o factor mais importante talvez seja o pH do vinho. Um pH elevado favorece o desenvolvimento dos lactobacilos que

são justamente as bactérias lácticas mais aptas para degradar os ácidos fenólicos (Dubois, 1994).

Os vinhos tintos caracterizam-se por possuírem concentrações, por vezes elevadas, em etil-fenóis, ao contrário do que acontece nos vinhos brancos, que apresentam quantidades mais ou menos importantes de vinil-fenóis (Chatonnet *et al.*, 1995). O 4-vinil-fenol é o composto que confere aos vinhos brancos o aroma fenólico e medicinal e cuja presença é indesejável. O mesmo não acontece com o 4-vinil-guaicol que até pode ter grande importância na expressão varietal de certas castas como acontece com a casta Gewurztraminer (Versini, 1985). Nos vinhos tintos o etil-fenol é o composto responsável pelos aromas a suor de cavalo e couro, mas a baixas concentrações pode ser confundido com certas nuances aromáticas naturais dos vinhos tintos (Chatonnet *et al.*, 1995).

V.1.3.4. Ácidos

Entre os numerosos compostos de natureza ácida identificados nos vinhos, só os ácidos gordos intervêm no aroma pois são bastante voláteis a temperatura ambiente e as suas concentrações ultrapassam os limites de percepção.

Nas uvas os ácidos gordos existem em quantidades vestigiais uma vez que a maior percentagem é sintetizada pelas leveduras e bactérias durante a fermentação. A sua síntese é catalisada por um complexo de seis distintas unidades enzimáticas. No caso dos ácidos gordos com número par de átomos de carbono a síntese é feita pela adição sequencial de um acil-CoA, originado por descarboxilação oxidativa do ácido pirúvico no catabolismo aeróbio dos açúcares, a fragmentos de dois átomos de carbono provenientes do malonil-CoA, por sua vez sintetizado a partir do acetil-CoA (Di Stefano, 1996b). O acetil-CoA é substituído pelo propionil-CoA na formação dos ácidos gordos com número ímpar de átomos de carbono. Os ácidos gordos de 16 e 18 átomos de carbono representam o estado final da síntese e devem ser insaturados para serem utilizados pelas leveduras. Para que se dê a insaturação dos ácidos gordos é necessária a presença de oxigénio molecular no meio.

Assim, e como a formação dos ácidos gordos está relacionada com a fermentação, os factores que influenciam o desempenho das leveduras (a temperatura, o oxigénio, o pH, os compostos azotados) podem afectar directamente a concentração destes compostos no vinho. O seu papel na constituição dos aromas é modesto, mas os seus ésteres etílicos já são importantes (Dubois, 1994). O perfume dos vinhos brancos, caracterizado por notas de frescura e frutado é devido à presença dos ésteres dos ácidos gordos e aos seus acetatos, que ao longo da conservação do vinho se vão hidrolisando (Garofalo e Piracci, 1994).

V.1.3.5. Compostos carbonilos

Os compostos carbonilos constituem a fracção mais volátil do aroma dos vinhos. Têm sido identificados um grande número de aldeídos e cetonas, entre eles, o acetaldeído, o

benzaldeído, o fenil acetaldeído e a acetoína¹⁵. Estes compostos são essenciais para a formação dos aminoácidos das leveduras e para a síntese dos álcoois superiores. Geralmente formam-se nas células das leveduras e depois são transferidos para o meio.

Os aldeídos formam-se através de diversas vias: a) por descarboxilação do correspondente cetoácido durante a formação dos álcoois superiores; b) por oxidação dos álcoois; c) pela degradação oxidativa dos aminoácidos; d) e por autooxidação dos ácidos gordos.

A acetoína é formada por descarboxilação do composto resultante da reacção entre o acetaldeído e o ácido pirúvico, mas pode também ter origem bacteriana. Outros compostos podem também aparecer no decurso da fermentação como produtos da reacção entre o acetaldeído e o ácido alfa-cetobutírico. As hidroxicetonas são compostos muito susceptíveis a reacções de oxidação e vão originar, no decurso da maturação dos vinhos, dióis como o butanediol-2,3 e o pentanediol-2,3, que são compostos inodoros (Dubois, 1994).

O acetaldeído tem sido referido como o principal aroma produzido durante a oxidação dos vinhos (Usseglio-Tomasset, 1985) mas mais recentemente outros investigadores concluíram que as alterações dos vinhos resultantes da oxidação não estão ligadas a este composto (Escudero *et al.*, 2002)

V.1.3.6. Lactonas

As lactonas formam-se por desidratação dos hidroácidos numa reacção catalisada por ácidos. Nos vinhos estão identificadas principalmente γ -butirolactonas¹⁶, que se formam durante a fermentação e que têm um papel importante no metabolismo das leveduras (Valdés, 1997). A γ -butirolactona foi isolada pela primeira vez em vinhos Sherry. É um composto que se encontra em produtos fermentados e provavelmente provem do ácido glutâmico ou de compostos relacionados (Cerdán *et al.*, 2002). A presença de lactonas está mais associada às madeiras, onde são compostos naturais, e nas quais têm sido identificadas várias lactonas e seus isómeros e também alguns precursores (Raunkjær *et al.*, 2001).

V.1.3.7. Compostos de enxofre voláteis

Entre os compostos responsáveis pelo aroma dos vinhos, os mais importantes serão todos aqueles com baixos limites de percepção, nos quais se incluem os compostos que têm enxofre. Quantidades mínimas de compostos voláteis contendo enxofre podem ter no aroma dos vinhos um efeito muito potente (Rapp *et al.*, 1985). A formação de compostos voláteis com

¹⁵ 3-hidroxi-butano-2-ona



enxofre durante a vinificação é muitas vezes a causa de odores desagradáveis que os vinhos ostentam (Lavigne *et al.*, 1993). Existem vários factores que aumentam o teor destes compostos nos vinho nomeadamente a variedade das uvas, a existência de resíduos de pesticidas contendo enxofre, reacções térmicas e fotoquímicas durante e depois da fermentação e o envelhecimento (Mestres *et al.*, 1998). Outro factor importante são as leveduras. Se por um lado o metabolismo do enxofre nas leveduras é essencial para a síntese de aminoácidos, como a cisteína e a metionina, vitaminas e coenzimas, por outro lado este mesmo metabolismo pode levantar problemas no que respeita à formação de compostos de enxofre responsáveis por sensações organolépticas desagradáveis (Valdés, 1997). De facto, um dos processos pelo qual se formam compostos de enxofre nos vinhos é por um processo enzimático que envolve a degradação de aminoácidos contendo enxofre (Mestres *et al.*, 2000)

Actualmente estão identificados vários compostos de enxofre nos vinhos entre eles, o sulfuroso e o sulfídrico, os mercaptanos e os tioésteres. A presença dos compostos sulfurosos voláteis nos vinhos pode ter importantes consequências a nível do aroma, visto os mais voláteis serem responsáveis por aromas desagradáveis a ovos podres, alho, cebola, que na maior parte dos casos desaparecem com uma trasfega. Os menos voláteis podem afectar negativamente o aroma se estiverem em concentrações suficientemente altas para serem detectados, o que acontece com concentrações da ordem dos $\mu\text{g/L}$ (Valdés, 1997).

Os compostos de enxofre voláteis são compostos de difícil acessibilidade analítica e necessitam do desenvolvimento de métodos específicos de isolamento e/ou detecção (Lopez *et al.*, 2002), motivo pelo qual não foi possível o seu doseamento no presente trabalho.

V.1.4. O aroma de pós-fermentação

Durante a maturação ou envelhecimento dos vinhos, vários processos influenciam os compostos voláteis e por isso o aroma dos vinhos. As alterações que as substâncias voláteis podem sofrer durante o armazenamento em garrafa podem agrupar-se da seguinte forma:

- alteração no teor em ésteres, diminuição dos acetatos e aumento dos etil ésteres dos ácidos mono e di carboxílicos
- formação de substâncias a partir dos carotenos
- formação de substâncias a partir dos carboidratos
- reacções de catálise ácida dos monoterpenos e norisoprenoides

Os acetatos dos álcoois superiores, responsáveis pelo frutado dos vinhos jovens, têm tendência a diminuir até se atingir um equilíbrio entre os teores em álcoois, ácido acético e acetatos, que geralmente se atinge em seis anos de garrafa. É esta diminuição do teor em acetatos a responsável pela perda de frescura e frutado dos vinhos que envelhecem em garrafa (Rapp, 1998).

O teor em monoterpenos dos vinhos altera-se com o envelhecimento, nomeadamente assiste-se a um decréscimo de linalol, geraniol, hotrienol e dos óxidos de linalol, mas aparecem compostos não detectados em vinhos jovens como as formas *cis* e *trans* de 1,8-terpina.

O metabolismo dos carotenos é responsável pelo aparecimento dos vitispiranos, do TDN, da β -damascenona e dos isómeros de actinidol. A formação do TDN está relacionada com alterações organolépticas dos vinhos durante o envelhecimento e é responsável pelo odor a querosene (Rapp, 1998).

V.2. Parte experimental

V.2.1. Materiais

O estudo dos compostos glicosilados precursores do aroma incidiu sobre as uvas da colheita de 1998. Aquando da vindima os extractos de polpa e película foram preparados e congelados até à sua análise. No ano de 1999 foram repetidas as amostras que por algum motivo suscitaram dúvidas e/ou que se perderam nalguma fase de preparação dos extractos para injeção. Foram elas a Tinta Caiada, o Rabo de Ovelha, o Moreto e a Trincadeira de Évora. Os vinhos objecto do estudo dos compostos aromáticos foram os das colheitas de 1997 e 1998.

V.2.2. Métodos

V.2.2.1. Determinação dos precursores aromáticos em uvas e vinhos

A preparação das amostras das uvas, películas e polpas, e dos vinhos para determinação dos precursores aromáticos glicosilados é feita segundo a metodologia descrita por Di Stefano *et al* (1998). É efectuada uma hidrólise enzimática para libertar as agliconas e uma hidrólise química para obter compostos voláteis que se formam durante o envelhecimento do vinho, a partir dos precursores aromáticos obtidos na primeira hidrólise.

O cromatógrafo de fase gasosa utilizado foi um Hewlett Packard 5890 serie II acoplado a um espectrómetro de massa Hewlett Packard MSD 5970. A coluna, uma Innovax (J&W Scientific) de 30m de comprimento, 0,25 μ m de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de filme, foi mantida a 30°C durante 2 minutos e o forno programado para aumentar 30°C/min até 60°C, 2°C/min até 160°C e 3°C/min até 230°C, ficando a esta temperatura durante 13 minutos. A temperatura do injector foi de 250°C e a temperatura da interface foi de 230°C. O gás de transporte foi o hélio a 70KPa. A injeção foi em "splitless" durante 2 minutos. Os compostos foram identificados por comparação dos seus tempos de retenção e dos seus espectros de massa, com os de padrões ou com os de dados anteriormente obtidos (Di Stefano *et al.*, 1995; Di Stefano *et al.*, 1996; Di Stefano *et al.*, 1998; Pigella *et al.*, 1998) no mesmo laboratório. A

quantificação foi estimada por comparação da altura dos picos com a altura do pico do padrão interno.

V.2.2.2. Determinação dos compostos minoritários de fermentação

A preparação das amostras de vinho requer uma prévia separação da fracção lipofílica da fracção hidrofílica, recorrendo a cartuchos Sep Pack C18 segundo a metodologia proposta por Gianotti e Di Stefano (1991).

Os compostos voláteis de fermentação foram doseados por cromatografia de fase gasosa. O cromatógrafo utilizado foi um Carlo Erbe Serie Mega, equipado com um detector FID. A temperatura do injector e do detector foi de 250° C. O forno foi mantido a uma temperatura de 40° C durante 2 minutos e programado para aumentar 30° C/min até 60° C, manter 2 minutos, aumentar 2°C/min até 160°C, aumentar 3°C/min até 230 e manter a esta temperatura durante 13 minutos. O gás de transporte foi o hidrogénio com fluxo de 1,5 ml/min e uma razão de split de 1:20. Utilizou-se uma coluna Innovax (J&W Scientific) de 30m de comprimento, 0,25µm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura de filme. Foi utilizado o método do padrão interno para a quantificação, o 1-heptanol para os compostos lipofílicos e o 1-pentanol para os compostos hidrofílicos. A identificação dos compostos foi feita por comparação dos tempos de retenção com o dos respectivos padrões.

V.2.2.3. Determinação dos álcoois superiores

A preparação das amostras de vinho para a determinação dos álcoois superiores é feita por destilação da amostra, recolhendo-se o destilado para injeção num cromatógrafo de fase gasosa. O doseamento dos compostos obtidos é feito pelo método do padrão interno (1-pentanol). A identificação dos compostos é feita pela comparação dos tempos de retenção com os tempos de retenção dos compostos padrões. O cromatógrafo utilizado foi um Fisons HG RC Mega 2, equipado com um detector FID e uma coluna HP-Innovax de 30 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e uma espessura de filme de 0,5µm. O injector encontra-se a 200° C e o detector a 230°C. O forno foi mantido durante 3 minutos a 40°C, e depois a temperatura aumentou 2°C/min até 150°C e 20°C/min até 200°C. O gás de transporte foi o hélio com um fluxo de 2mL/min.

V.3. Resultados e Discussão

V.3.1. Os precursores dos aromas varietais das uvas

Nos quadro 5.1 e 5.2 são apresentados os valores encontrados para os precursores glicosilados das películas e das polpas das uvas das diferentes castas tintas e brancas de Évora (ensaio 1), obtidos após uma hidrólise enzimática.

Uma primeira observação destes valores permite-nos verificar que em todas as castas, de uma forma geral, as películas são mais ricas que as polpas em compostos glicosilados precursores do aroma. Esta observação é corroborada por trabalhos de outros autores, em outras castas que encontraram resultados semelhantes. Munoz-Organero e Ortiz (1997) no estudo dos compostos aromáticos de uvas de diferentes variedades de Espanha também referem este facto. Uma possível explicação, avançada por estes autores, sugere que os compostos aromáticos se encontram mais associados às partes sólidas do fruto onde são sintetizados e armazenados. Já em 1981, Cordonnier e Bayonove referiam que em geral, as películas forneciam a maior parte dos compostos aromáticos das uvas. Em castas utilizadas para a vinificação, como é o caso das castas alvo deste estudo, o conhecimento da distribuição dos compostos precursores do aroma entre as diferentes partes do fruto pode ser interessante no sentido de otimizar tecnologias que permitam obter vinhos mais ricos do ponto de vista aromático (Wilson *et al.*, 1986).

O estudo dos compostos aromáticos está, porém, mais desenvolvido em castas aromáticas como o Moscatel. Park *et al.* (1991), referem para o caso do Moscatel de Alexandria, que 90% dos monoterpenos ocorrem sob a forma de conjugados glicosídicos, sendo que a menor percentagem se encontra nas películas.

Antes de descrever as características de cada uma das castas de acordo com o perfil encontrado, cabe aqui fazer uma explicação das quatro tabelas que a seguir se encontram e onde são apresentados os valores para os compostos precursores do aroma das películas e polpas das diversas amostras em estudo. Para uma mais fácil compreensão os compostos em estudo foram agrupados em famílias de compostos afins:

* Compostos em C₆: os compostos carbonilos são efectivamente compostos aromáticos da fase pré-fermentativa, mas que são normalmente encontrados quando se doseiam os compostos aromáticos das uvas. Eles são formados por acção de sistemas enzimáticos, onde se incluem enzimas como hidrolase, oxigenases e oxido-redutases, e em presença de oxigénio (Cordonnier e Bayonove, 1981), como acontece aquando da preparação das amostras. Para obviar este efeito, pode-se recorrer à utilização de sulfuroso ou à preparação das amostras ao abrigo do ar. O hexanol, o *trans* e *cis*-3-hexenol e o *trans*-2-hexenol encontram-se entre os produtos da hidrólise enzimática da fracção glicosilada extraída de vários órgãos da videira, como as uvas (Di Stefano, 1996d). Todavia, a sua utilização para fins de caracterização varietal não se encontra ainda bem esclarecida.

* Benzenóicos: da hidrólise dos precursores aromáticos glicosilados obtêm-se dois principais compostos benzénicos, o 2-fenil etanol e o álcool benzílico. Voirin (1992) refere que as variedades que são ricas nestes dois compostos podem ser consideradas variedades neutras. López-Tamames *et al* (1997) no estudo de compostos aromáticos de variedades espanholas também referem um resultado semelhante. Segundo Di Stefano (1996/7) são os compostos benzénicos com um oxidrilo e um metoxilo substituídos que mais importância têm

na caracterização varietal. São compostos facilmente identificáveis através de GC-MS por terem um espectro de massa característico. Ainda segundo este autor, as diferentes variedades podem ser mais ou menos ricas em compostos deste grupo e as razões entre eles podem ser suficientemente diferentes para se poder formular hipóteses de diferentes vias biossintéticas.

* Norisoprenoides: a hidrólise enzimática da fracção glicosilada obtida dos extractos das uvas dá origem a uma série de compostos de difícil identificação quer pela falta de padrões quer porque com a coluna que foi usada para a separação, eles aparecem na fase final do cromatograma, na zona onde a temperatura é mais elevada e há um maior “blending” da coluna e os espectros de massa são mais difíceis de analisar. Porém é possível identificar alguns compostos como a 3-OH- β -damascona, o 3-oxo- α -ionol e o vomifoliol. Da diferença entre os teores destes compostos e a razão entre os dois primeiros é possível identificar diferenças entre os seus precursores e levantar hipóteses acerca dos diferentes caminhos que dada variedade segue na sua biossíntese (Di Stefano, 1996d). Nas amostras em estudo, foi ainda possível identificar e quantificar um outro norisoprenoide, 3,9 dihidroxi-magastigma-5-ene.

* Terpenos: de entre os compostos precursores do aroma das uvas, os compostos terpénicos serão, porventura os mais estudados. A maior parte dos monoterpénicos voláteis das uvas derivam da hidrólise de precursores, que pode ser ácida ou enzimática. As condições da hidrólise ácida influenciam fortemente o perfil de terpenos voláteis obtidos a partir dos precursores (Williams *et al.*, 1981).

Para além dos compostos que acabámos de mencionar, os quadros seguintes, 5.1 a 5.4 fornecem-nos informação relevante sobre as características das castas em estudo.

* Castas brancas em Évora: no estudo dos compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados do aroma das uvas, e observando os valores indicados no quadro 5.1, constata-se que as películas são mais ricas que as polpas em compostos terpénicos, benzenóicos e norisoprenoides. Os compostos benzenóicos são os que apresentam maiores teores, logo seguidos dos compostos terpénicos. Em todas as castas os compostos benzenóicos mais abundantes foram o álcool benzílico e o 2-fenil-etanol, e o álcool omovanílico apresentou valores superiores aos do álcool dihidroconiferílico. A excepção é a casta Arinto que apresenta valores mais elevados de compostos terpénicos nas películas. Dos compostos em C₆ o hexanol é sempre o mais abundante. Os fenóis voláteis apresentam valores mais elevados nas polpas. Este facto poderá estar relacionado com o facto de estes compostos derivarem dos ácidos hidroxicinamil tartáricos que são dos compostos fenólicos mais abundantes nas polpas das castas brancas.

As uvas da casta Antão Vaz apresentaram uma razão entre as formas *trans* e *cis* dos óxidos furânicos maior que 1 e dos óxidos pirânicos do linalol menor que 1. Os teores de linalol foram inferiores aos teores encontrados de nerol e geraniol. A forma *cis* do 8-hidroxi-linalol foi o

composto mais abundante e o α -terpineol não foi detectado. A razão entre os isómeros *cis* e *trans* do 8-hidroxi-linalol é maior que 1. Nas películas destas uvas os teores encontrados de ácido gerânico também foram elevados.

As uvas da casta Rabo-de-Ovelha apresentaram as mesmas razões entre as formas *trans* e *cis* dos óxidos do linalol mas apresentaram teores elevados de linalol e superiores aos teores de nerol e, no caso das películas também de geraniol. Nesta casta os compostos mais abundantes foram os dois isómeros do 8-hidroxi-linalol, cuja razão entre os isómeros *cis* e *trans* é maior que 1.

Nas uvas da casta Perrum não foi detectado o α -terpineol. O geraniol revelou-se mais abundante que o nerol e o linalol e a forma *cis* do 8-hidroxilinalol voltou a ser o compostos mais abundante.

As uvas da casta Arinto revelaram umas películas muito ricas em compostos terpénicos nomeadamente devido aos teores encontrados para o hidroxicitronelol, o *cis*-8-hidroxi-linalol, o hidroxigeraniol e o ácido gerânico. Os teores em nerol e α -terpineol revelaram-se muito inferiores aos do geraniol e linalol, principalmente nas películas.

As diferenças varietais são também evidentes quando se observam os valores dos compostos benzenóicos. As uvas das castas Rabo de Ovelha, Roupeiro Perrum e Arinto são particularmente ricas nestes compostos. O roupeiro apresenta o valor mais levado de salicilato de metilo. O Arinto é a variedade mais rica em norisoprenoides e o Roupeiro a mais pobre. Nas castas Roupeiro, Perrum e Arinto a razão entre 3-OH- β -damascona e o 3-oxo- α -ionol é maior que 1 e nas castas Antão Vaz e Rabo de Ovelha esta razão é menor que 1.

*** Castas tintas em Évora:** o estudo dos mesmos compostos no caso das castas tintas do ensaio de Évora (quadro 5.2) revela um comportamento diferente daquele que se verificou para as castas brancas. Em todas as castas estudadas os compostos benzenóicos são os mais abundantes, seguidos dos norisoprenoides, aparecendo os compostos terpénicos com concentrações muito inferiores. As películas apresentam valores superiores em todos os conjuntos de compostos, excepto para os norisoprenoides na casta Aragonez. Estas castas apresentam-se muito mais pobres em compostos terpénicos que as castas brancas, havendo mesmo alguns compostos que não foram encontrados em teores doseáveis como o linalol, o α -terpineol, o diol1 e o endiol. O nerol nunca foi detectado nas películas, apenas nas polpas. Em contrapartida foi detectado o eugenol ao contrário do que aconteceu com as castas brancas. O geraniol é o álcool terpénico monohidroxilado mais abundante. Em todas as castas tintas o composto em C₆ quantitativamente mais abundante foi o hexanol, tal como se havia verificado nas castas brancas. Entre estes compostos foi também detectado o *trans* 3-hexenol, sendo o composto menos abundante. Os teores totais de compostos em C₆ são superiores aos encontrados para as castas brancas. Nos compostos benzenóicos voltam a ser o álcool benzílico e o 2-feniletanol os mais abundantes, não se tendo detectado o α -metil-benzenometanol nas películas de nenhuma das castas. Todas as castas apresentam teores

mais elevados de álcool omovanílico do que de álcool dihidroconiferílico, excepto a casta Moreto cuja polpa é mais rica neste último composto. As uvas da casta Moreto foram as que apresentaram teores mais elevados de compostos terpénicos devido principalmente às contribuições dos isómeros de 8-hidroxi-linalol, geraniol e p-mentene-1-ene-7,8-diol, que foi o composto mais abundante nas polpas. As formas *cis* dos óxidos furânicos e pirânicos do linalol e do 8-hidroxi linalol são sempre mais abundantes que as formas *trans* dos mesmos compostos. As uvas da casta Tinta Caiada apresentam a particularidade de não se terem detectado os óxidos pirânicos do linalol. Dos óxidos furânicos a forma *trans* é ligeiramente mais abundante. Já no composto 8-hidroxi-linalol a forma *cis* é a mais abundante. Nas películas das uvas desta casta foram encontradas quantidades elevadas de p-mentene-1-ene-7,8-diol, que é um derivado hidroxilado do α -terpineol. Esta casta é a mais rica em benzaldeído. Os compostos precursores do 3-oxo- α -ionol parecem existir em menor quantidade que os da 3-OH- β -damascona, exactamente o contrário do que se verifica com a casta Moreto. As uvas da casta Aragonez apresentaram valores muito baixos dos óxidos do linalol e razões superiores a um entre as formas *cis* e *trans* do 8-OH linalol e entre o 3-oxo- α -ionol e a 3-OH- β -damascona. As uvas da casta Castelão parecem apresentar um perfil diferente nas polpas e nas películas, porém, no total apresentam uma razão entre a forma *cis* e *trans* dos óxidos furânicos do linalol maior que 1 e a razão entre as formas *cis* e *trans* dos óxidos pirânicos do linalol é cerca de 1. Esta casta é a mais rica em salicilato de metilo.

Nos quadros 5.3 e 5.4 apresentam-se os valores obtidos para os diversos precursores glicosilados encontrados nas uvas das castas Roupeiro e Trincadeira nos diferentes condicionalismos edafo-climáticos, ensaio 2.

* Casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões:

Uma primeira observação dos valores apresentados no quadro 5.3 permite-nos afirmar que quantitativamente os compostos encontrados variam muito consoante a proveniência das amostras. Porém o perfil relativo destes compostos aromáticos mantém-se idêntico.

Nos compostos em C₆ verifica-se que quer para as películas quer para as polpas os valores encontrados da forma *cis* do 3-hexenol são sempre mais elevadas que as formas *trans* do mesmo composto.

Os compostos terpénicos parecem ser mais abundantes nas películas, visto este facto se verificar em todas as amostras com excepção da amostra da Vidigueira. A forma *trans* do óxido furânico do linalol é mais abundante que a forma *cis* do mesmo óxido. O nerol não foi detectado nas películas, apenas nas polpas, ao contrário do que acontece com o p-menteno-1-ene-7,8-diol. Embora já tenham sido detectados nas uvas outros compostos da família dos p-mentenodíois, o composto que prevalece é p-menteno-1-ene-7,8-diol (Versini *et al.*, 1991), e de facto foi o único detectado em todas as amostras em estudo. A forma *cis* do 8-hidroxilinalol também aparece com valores superiores aos da forma *trans*. Os benzenóicos são os compostos mais abundantes devido a contribuição do álcool benzílico e do 2-fenil etanol.

Curioso também é a constatação que o álcool omovanílico aparece sempre em quantidades superiores ao álcool dihidroconiferílico.

Os fenóis voláteis apresentam valores muito dispares, sendo que a amostra proveniente de Portalegre apresenta valores muito elevados. Os norisoprenoides, que no seu total contribuem mais que os compostos terpénicos para os precursores do aroma, também são mais abundantes nas películas que nas polpas, excepto mais uma vez na amostra proveniente da Vidigueira. O 3-oxo- α -ionol é sempre mais abundante que a 3-OH- β -damascenona.

As uvas da casta trincadeira provenientes de Portalegre são as que apresentam as películas mais ricas, nomeadamente nos compostos terpénicos, benzenóicos e norisoprenoides, quando comparadas com as uvas provenientes das outras regiões. Uma possível explicação é o facto de, sendo uma vinha de encosta, as uvas estarem mais expostas ao sol.

*** Casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões:**

Os resultados encontrados para os compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas da casta Roupeiro apresentam-se no quadro 5.4.

Nas películas e polpas da casta Roupeiro, o hexanol é o compostos em C6 mais abundante. A forma *trans* do 3-hexenol não foi detectada.

Os compostos terpénicos são os segundos mais abundantes na sua totalidade, encontrando-se compostos que não foram detectados na casta Trincadeira. O linalol e o geraniol são quantitativamente mais representativos nas películas, mas quer nas películas quer nas polpas o linalol existe em maior quantidade.. Aliás as películas são mais ricas do que as polpas em compostos terpénicos. O diol 1 apresenta valores mais elevados que o endiol, quer nas películas quer nas polpas. A forma *cis* do 8-hidroxi-linalol é sempre mais abundante que a forma *trans* do mesmo composto. O hidroxigeraniol apresenta teores mais elevados que o geraniol. Em relação aos óxidos furânicos do linalol e aos óxidos pirânicos do linalol a forma *cis* é sempre mais abundante que a forma *trans*. Dos compostos benzenóicos o álcool benzílico e o 2-fenil etanol voltam a ser os compostos predominantes. O álcool omovanílico é sempre mais abundante que o álcool dihidroconiferílico. Os fenóis voláteis, que apresentam teores muito inferior aos verificados para a casta Trincadeira, são sempre mais abundantes nas polpas. Já os norisoprenoides são mais abundantes nas películas, mas a razão entre a 3-OH- β -damascona e o 3-oxo- α -ionol é variável. As diferentes sub-regiões diferenciam-se pelos teores encontrados nas uvas desta casta. O teor em linalol é maior em Portalegre, em Évora e no Redondo e menor em Borba. Os compostos terpénicos são mais abundantes nas uvas de Portalegre e Vidigueira. Nesta última sub-região também os compostos benzenóicos são mais abundantes.

Quadro 5.1 – Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas das diferentes castas brancas em Évora – Ensaio 1

| Compostos (µg/Kg) | Roupeiro | | Antão Vaz | | Rabo de Ovelha | | Perrum | | Arinto | |
|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | pel | polpa | pel | polpa | pel | polpa | Pel | polpa | pel | polpa |
| <u>Compostos em C6</u> | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 57,4 | 49,2 | 43,2 | 31,9 | 29,2 | 38,1 | 15,7 | 12,2 | 79,1 | 19,0 |
| <i>cis</i> -3-hexenol | 9,8 | 7,9 | 17,2 | 9,2 | 9,1 | 13,6 | 9,6 | 5,4 | 6,4 | 1,8 |
| <i>trans</i> -2-hexenol | 5,9 | 6,7 | 11,6 | 6,6 | 3,2 | 4,2 | 5,1 | 1,6 | 27,5 | 1,5 |
| Total | 73,1 | 63,8 | 72 | 47,7 | 41,5 | 55,9 | 30,4 | 19,2 | 113 | 22,3 |
| <u>Terpenos</u> | | | | | | | | | | |
| óxido <i>trans</i> -furano de linalol | 11,9 | 10,5 | 9,4 | 7,2 | 12,3 | 9,7 | 11,2 | 7,3 | 19,4 | 3,7 |
| óxido <i>cis</i> -furano de linalol | 9,5 | 11,1 | 8,9 | 5,8 | 7,8 | 8,1 | 9,3 | 10,0 | 6,4 | 2,3 |
| Linalol | 58,2 | 26,8 | 13,9 | 4,1 | 70,7 | 31,4 | 6,1 | 1,4 | 75,1 | 4,9 |
| α-terpineol | 11,9 | 3,8 | nd | nd | 4,5 | 1,9 | nd | nd | 4,4 | 2,1 |
| óxido <i>trans</i> -pirano de linalol | 8,9 | 7,5 | 8,3 | 5,9 | 10,4 | 9,7 | 1,9 | 1,9 | 6,4 | 1,6 |
| óxido <i>cis</i> -pirano de linalol | 10,7 | 9,8 | 10,5 | 6,9 | 13,6 | 13,6 | 16,6 | 12,0 | 12,1 | 2,3 |
| Nerol | 1,8 | 2,7 | 26,7 | 6,3 | 8,4 | 5,3 | 4,5 | 3,1 | 9,7 | 1,1 |
| Geraniol | 14,9 | 10,1 | 49,9 | 17,3 | 34,4 | 40,4 | 22,4 | 23,9 | 64,6 | 5,0 |
| Diol 1 ¹⁷ | 10,1 | 25,9 | 10,5 | 15,1 | 13,7 | 25,2 | 8,6 | 17,6 | 25,0 | 11,6 |
| Endiol ¹⁸ | 4,2 | 7,0 | 4,4 | 4,3 | 6,9 | 3,4 | 3,2 | 6,0 | 14,5 | 7,0 |
| Hidroxicitronelol | 9,9 | 0,9 | 9,3 | 1,9 | 22,7 | 7,5 | 9,0 | 1,3 | 158,4 | 9,3 |
| 8-OH-dihidro-linalol | 7,3 | 6,2 | 10,2 | 8,4 | 21,3 | 20,5 | 7,6 | 2,1 | 47,5 | 8,6 |
| <i>trans</i> -8-hidroxi-linalol | 36,0 | 21,6 | 63,0 | 16,9 | 59,7 | 53,9 | 22,2 | 8,1 | 82,4 | 12,1 |
| <i>cis</i> -8-hidroxi-linalol | 64,8 | 81,1 | 143,4 | 47,6 | 259,9 | 81,2 | 142,0 | 37,6 | 285,0 | 60,2 |
| Hidroxigeraniol | 23,9 | 14,2 | nd | 9,1 | 47,7 | 13,0 | nd | 12,4 | 161,1 | 19,6 |
| Ácido gerânico | 59,3 | 6,3 | 107,5 | 2,8 | 37,8 | 11,6 | 37,4 | 5,9 | 158,4 | 3,9 |
| p-mentene-1-ene-7,8-diol | 26,4 | 9,0 | 16,1 | 3,9 | 9,6 | nd | 25,6 | 7,3 | 53,7 | 9,3 |
| Total | 369,7 | 254,5 | 492 | 163,5 | 641,4 | 336,4 | 327,6 | 157,9 | 1184 | 164,6 |
| <u>Benzenóicos</u> | | | | | | | | | | |
| Benzaldeído | 3,3 | 2,8 | 8,3 | 2,0 | 4,5 | 13,1 | 4,5 | 1,4 | 7,3 | 1,5 |
| Salicilato de metilo | 27,9 | 81,1 | 11,1 | 11,3 | 3,2 | 15,3 | 2,2 | 1,4 | 8,1 | 3,0 |
| α-metil-benzenometanol | 1,5 | 2,4 | 3,3 | 2,1 | 1,9 | 2,5 | 1,6 | 1,5 | 4,0 | 1,2 |
| Álcool benzílico | 200,7 | 209,4 | 143,4 | 122,5 | 294,4 | 262,5 | 164,0 | 103,7 | 279,9 | 92,5 |
| 2-fenil etanol | 191,2 | 152,7 | 128,5 | 86,2 | 175,0 | 172,8 | 143,3 | 91,7 | 364,3 | 88,2 |
| Álcool omovanílico | 31,6 | 45,9 | 70,4 | 60,1 | 98,1 | nd | 118,8 | 101,0 | 31,7 | 18,2 |
| Álcool dihidroconiferílico | 6,6 | 14,8 | 24,7 | 7,8 | nd | 121,2 | 9,7 | 16,6 | 9,6 | 8,7 |
| Total | 462,8 | 509,1 | 389,7 | 292 | 577,1 | 587,4 | 444,1 | 317,3 | 704,9 | 213,3 |
| <u>Fenóis</u> | | | | | | | | | | |
| 4-vinilguaicol | 2,2 | 43,5 | 6,7 | 39,3 | 13,7 | 69,6 | 10,4 | 103,8 | 14,3 | 32,2 |
| 4-vinilfenol | 12,8 | 16,4 | 11,7 | 8,1 | 9,6 | 9,5 | 5,5 | 7,1 | 23,8 | 36,2 |
| Total | 15 | 59,9 | 18,4 | 47,4 | 23,3 | 79,1 | 15,9 | 110,9 | 38,1 | 68,4 |
| <u>Norisoprenoides</u> | | | | | | | | | | |
| 3-OH-β-damascona | 18,5 | 15,8 | 43,3 | 19,9 | 6,9 | nd | 31,2 | 17,4 | 82,5 | 21,2 |
| 3-oxo-α-ionol | 16,5 | 10,1 | 95,0 | 26,2 | 58,3 | 31,4 | 27,0 | 15,7 | 31,7 | 12,0 |
| 3,9-dihidroxi-mega-5-ene | 20,2 | 12,9 | 30,5 | 41,3 | 3,4 | nd | 46,4 | 29,9 | 88,7 | 17,4 |
| Vomifoliol | 101,1 | 52,6 | 128,5 | 76,5 | 169,7 | 85,3 | 93,0 | 66,6 | 322,1 | 62,9 |
| Total | 156,3 | 91,4 | 297,3 | 163,9 | 238,3 | 116,7 | 197,6 | 129,6 | 525 | 113,5 |

¹⁷ 2,6-dimetil-3,7-octadiene,2,6-diol

¹⁸ 2,6-dimetil-7-octen-2,6-diol

Quadro 5.2 – Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| Compostos (µg/Kg) | Trincadeira | | Moreto | | Tinta Caiada | | Aragonez | | Castelão | |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | pel | Polpa | pel | polpa | pel | polpa | pel | polpa | pel | polpa |
| <u>Compostos em C6</u> | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 122,0 | 113,3 | 87,9 | 40,7 | 106,5 | 75,6 | 77,1 | 60,7 | 61,8 | 37,5 |
| <i>trans</i> -3-hexenol | 6,9 | 9,5 | nd | 2,2 | 12,6 | 2,8 | 1,7 | 2,5 | nd | 1,4 |
| <i>cis</i> -3-hexenol | 21,6 | 20,2 | 50,4 | 30,3 | 52,1 | 44,7 | 28,0 | 25,6 | 20,9 | 16,8 |
| <i>trans</i> -2-hexenol | 33,9 | 21,1 | 32,5 | 8,2 | 33,3 | 13,5 | 9,9 | 7,0 | 16,7 | 10,1 |
| Total | 184,4 | 164,1 | 170,8 | 81,4 | 204,5 | 136,6 | 116,7 | 95,8 | 99,4 | 65,8 |
| <u>Terpenos</u> | | | | | | | | | | |
| óxido <i>trans</i> -furano de linalol | 16,1 | 6,5 | 14,6 | 2,6 | 4,9 | 6,6 | 2,2 | 2,2 | 15,4 | 9,7 |
| óxido <i>cis</i> -furano de linalol | 12,8 | 4,7 | 18,7 | 3,7 | 3,6 | 5,6 | 6,0 | 2,6 | 13,2 | 9,4 |
| óxido <i>trans</i> -pirano de linalol | 33,5 | 9,5 | 23,6 | 7,5 | nd | nd | 3,4 | 3,3 | 12,1 | 8,8 |
| óxido <i>cis</i> -pirano de linalol | 20,2 | 9,5 | 34,2 | 8,2 | nd | nd | 4,3 | 3,3 | 10,9 | 10,9 |
| Nerol | nd | 2,6 | nd | 3,7 | nd | 9,0 | nd | 2,9 | nd | 2,9 |
| Geraniol | 13,3 | 15,9 | 46,4 | 12,0 | 27,9 | 29,4 | 29,3 | 9,5 | 39,2 | 16,3 |
| <i>trans</i> -8-hidroxi-linalol ¹⁹ | 14,9 | 14,2 | 38,7 | 12,1 | 7,8 | nd | 10,2 | 7,8 | 28,0 | 7,9 |
| <i>cis</i> -8-hidroxi-linalol ²⁰ | 33,2 | 21,7 | 64,2 | 14,6 | 18,0 | 12,4 | 25,2 | 17,5 | 13,2 | 14,1 |
| Hidroxigeraniol | 10,0 | 11,8 | 23,6 | 8,5 | 9,0 | 4,4 | 13,4 | 9,1 | 37,6 | 4,9 |
| Ácido gerânico | 10,0 | 6,8 | 16,0 | 4,2 | 14,4 | 4,3 | 30,5 | 3,9 | 52,1 | 4,0 |
| p-mentene-1-ene-7,8-diol | 10,8 | nd | 21,7 | 23,1 | 72,2 | nd | 6,4 | nd | 9,7 | nd |
| Total | 174,8 | 103,2 | 301,7 | 100,2 | 157,8 | 71,7 | 130,9 | 62,1 | 231,4 | 88,9 |
| <u>Benzenóicos</u> | | | | | | | | | | |
| Benzaldeído | 4,6 | 4,7 | 13,0 | 5,2 | 36,8 | 26,4 | 3,4 | 2,7 | 6,7 | 3,2 |
| Salicilato de metilo | 13,3 | 28,8 | 10,6 | 18,7 | 11,7 | 14,9 | 2,6 | 2,2 | 36,7 | 71,3 |
| α-metil-benzenometanol | nd | 2,1 | nd | 1,9 | nd | 5,7 | nd | 1,9 | nd | 1,6 |
| Eugenol | nd | 7,4 | 9,4 | 9,1 | 6,0 | 4,2 | 4,8 | 6,7 | 3,5 | nd |
| Álcool benzílico | 378,8 | 323,3 | 428,4 | 238,0 | 218,4 | 238,8 | 230,0 | 184,9 | 390,2 | 203,0 |
| 2-fenil etanol | 221,5 | 160,3 | 245,3 | 118,0 | 149,4 | 114,7 | 242,1 | 116,8 | 55,9 | 82,5 |
| Álcool omovanílico | 33,2 | 60,8 | 43,4 | 40,7 | 71,3 | 64,3 | 44,0 | 51,8 | 39,9 | 8,0 |
| Álcool dihidroconiferílico | 22,4 | 58,0 | 18,9 | 81,4 | 15,0 | 17,4 | 8,0 | 23,7 | 8,4 | 5,9 |
| Total | 673,8 | 645,4 | 769,0 | 513,0 | 508,6 | 486,4 | 534,9 | 390,7 | 541,3 | 375,5 |
| <u>Fenóis</u> | | | | | | | | | | |
| 4-vinilfenol | 16,6 | 9,3 | 18,9 | 75,3 | 114,9 | 33,6 | 100,3 | 68,8 | 222,1 | 28,1 |
| 4-vinilguaicol | 18,3 | 22,3 | 21,7 | 113,9 | 2,4 | 44,7 | 5,9 | 31,1 | 10,9 | 41,3 |
| Total | 34,9 | 31,6 | 40,6 | 189,2 | 117,3 | 78,3 | 116,2 | 99,9 | 233,0 | 69,4 |
| <u>Norisoprenoides</u> | | | | | | | | | | |
| 3-OH-β-damascona | 14,3 | 11,1 | 55,7 | 21,8 | 78,4 | 35,1 | 5,0 | 41,8 | 22,5 | 21,2 |
| 3-oxo-α-ionol | 18,1 | 23,5 | 81,2 | 27,3 | 69,0 | 29,3 | 46,7 | 71,4 | 35,4 | 7,1 |
| 3,9-dihidroxi-mega-5-ene | nd | 35,9 | 33,0 | 14,6 | 34,5 | 8,9 | 45,4 | 53,9 | 12,9 | 7,7 |
| Vomifoliol | 192,6 | 60,8 | 219,7 | 113,9 | 262,0 | 133,3 | 136,1 | 155,3 | 282,4 | 77,8 |
| Total | 225 | 131,3 | 389,6 | 177,6 | 443,9 | 206,6 | 233,2 | 322,4 | 353,2 | 113,8 |

¹⁹ (E)2,6-dimetil-2,7-octa-1,6-diol

²⁰ (Z) 2,6-dimetil-2,7-octa-1,6-diol

Quadro 5.3 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas da casta

Trincadeira nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| Compostos (µg/Kg) | Evora | | Portalegre | | Borba | | Redondo | | Reguengos | | Vidigueira | |
|---------------------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| | Pel | polp | pel | polp | pel | polp | pel | polp | pel | polp | pel | polp |
| <u>Compostos em C6</u> | | | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 122,0 | 113,3 | 287,6 | 172,9 | 67,7 | 72,5 | 94,9 | 99,9 | 105,2 | 76,9 | 277,3 | 395,8 |
| <i>trans</i> -3-hexenol | 6,9 | 9,5 | 22,2 | 14,2 | 1,9 | 5,1 | 4,6 | 8,8 | 3,9 | 4,6 | 5,3 | 11,3 |
| <i>cis</i> -3-hexenol | 21,6 | 20,2 | 73,7 | 52,3 | 23,2 | 19,6 | 15,8 | 10,8 | 22,4 | 11,7 | 27,9 | 50,1 |
| <i>trans</i> -2-hexenol | 33,9 | 21,1 | 62,0 | 24,0 | 22,6 | 14,4 | 30,2 | 9,7 | 27,5 | 11,7 | 21,1 | 32,8 |
| Total | 184,4 | 164,1 | 445,5 | 263,4 | 115,4 | 111,6 | 145,5 | 129,2 | 159,0 | 104,9 | 331,6 | 490,0 |
| <u>Terpenos</u> | | | | | | | | | | | | |
| óxido <i>trans</i> -furano de linalol | 16,1 | 6,5 | 24,9 | 25,5 | 9,7 | 5,1 | 7,0 | 6,2 | 14,1 | 8,8 | 4,9 | 15,5 |
| óxido <i>cis</i> -furano de linalol | 12,8 | 4,7 | 19,9 | 17,2 | 5,2 | 4,0 | 4,9 | 4,1 | 11,4 | 7,3 | 6,8 | 13,1 |
| óxido <i>trans</i> -pirano de linalol | 33,5 | 9,5 | 24,9 | 15,1 | 5,2 | 4,5 | 7,0 | 6,4 | 16,5 | 8,6 | 6,4 | 11,2 |
| óxido <i>cis</i> -pirano de linalol | 20,2 | 9,5 | 16,4 | 20,9 | 4,2 | 4,6 | 4,9 | 6,6 | 15,7 | 11,4 | 9,8 | 25,1 |
| Nerol | nd | 2,6 | nd | 4,3 | nd | 1,5 | nd | 1,6 | nd | 1,1 | nd | 4,5 |
| Geraniol | 13,3 | 15,9 | 39,8 | 20,0 | 19,3 | 8,5 | 7,0 | 8,3 | 9,4 | 7,7 | 7,5 | 30,1 |
| <i>trans</i> -8-hidroxi-linalol | 14,9 | 14,2 | 42,1 | 9,2 | 25,5 | 9,0 | 11,5 | 6,8 | 12,3 | 6,7 | 21,0 | 21,6 |
| <i>cis</i> -8-hidroxi-linalol | 33,2 | 21,7 | 70,2 | 13,9 | 50,6 | 17,7 | 14,5 | 9,2 | 13,1 | 7,6 | 37,2 | 31,7 |
| Hidrogeraniol | 10,0 | 11,8 | 16,4 | 13,9 | 18,5 | 10,9 | 6,4 | 8,8 | 8,5 | 9,1 | 24,6 | 30,7 |
| Ácido gerânico | 10,0 | 6,8 | 70,2 | 5,5 | 20,7 | 3,9 | 6,4 | 4,0 | 7,7 | 4,6 | 17,5 | 10,1 |
| p-mentene-1-ene-7,8-diol | 10,8 | nd | 39,8 | nd | 8,8 | nd | 10,7 | nd | 12,3 | nd | 12,6 | nd |
| Total | 174,8 | 103,2 | 364,6 | 145,5 | 167,7 | 81,6 | 69,7 | 62,0 | 121,0 | 72,9 | 148,3 | 193,6 |
| <u>Benzenóicos</u> | | | | | | | | | | | | |
| Benzaldeído | 4,6 | 4,7 | 18,7 | 6,8 | 5,5 | 4,2 | 12,7 | 6,0 | 7,1 | 4,0 | 9,8 | 8,5 |
| Salicilato de metilo | 13,3 | 28,8 | 39,8 | 54,2 | 6,5 | 16,5 | 61,2 | 98,3 | 11,0 | 16,0 | 15,1 | 109,6 |
| α-metil-benzenometanol | nd | 2,1 | nd | 9,9 | nd | 0,9 | nd | 1,3 | nd | 1,6 | nd | 5,6 |
| Eugenol | nd | 7,4 | 12,9 | 16,6 | 3,1 | 5,4 | 4,3 | 8,3 | 2,7 | 4,8 | 5,6 | 18,4 |
| Álcool benzílico | 378,8 | 323,3 | 877,4 | 366,2 | 214,1 | 215,7 | 309,0 | 398,1 | 264,3 | 215,1 | 231,5 | 622,9 |
| 2-fenil etanol | 221,5 | 160,3 | 596,7 | 230,8 | 134,8 | 104,5 | 158,2 | 153,0 | 213,0 | 118,0 | 164,0 | 330,9 |
| Álcool omovanílico | 33,2 | 60,8 | 238,7 | 80,0 | 35,2 | 25,3 | 51,2 | 28,8 | 54,7 | 54,2 | 56,5 | 165,6 |
| Álcool dihidroconiferílico | 22,4 | 58,0 | 28,1 | 29,2 | 7,0 | 12,2 | 12,8 | 12,2 | 23,1 | 18,2 | 14,0 | 48,8 |
| Total | 673,8 | 645,4 | 1812,3 | 793,7 | 406,2 | 384,7 | 609,4 | 706,0 | 575,9 | 431,9 | 496,5 | 1310,3 |
| <u>Fenóis</u> | | | | | | | | | | | | |
| 4-vinilfenol | 16,6 | 9,3 | 233,9 | 172,3 | 82,6 | 19,2 | 43,9 | 28,1 | 310,1 | 37,6 | 71,1 | 77,9 |
| 4-vinilguaicol | 18,3 | 22,3 | 11,7 | 97,9 | 2,2 | 20,8 | 4,3 | 27,3 | 6,9 | 24,2 | 6,3 | 177,6 |
| Total | 34,9 | 31,6 | 245,6 | 270,2 | 84,4 | 40,0 | 48,2 | 55,4 | 317,0 | 61,8 | 77,4 | 255,5 |
| <u>Norisoprenóides</u> | | | | | | | | | | | | |
| 3-OH-β-damascona | 14,3 | 11,1 | 49,1 | 34,8 | 14,1 | 17,9 | 17,9 | 13,2 | 21,6 | 13,8 | 9,8 | 65,9 |
| 3-oxo-α-ionol | 18,1 | 23,5 | 107,6 | 53,2 | 31,2 | 24,7 | 23,5 | 16,8 | 25,4 | 17,3 | 38,6 | 42,9 |
| 3,9-diidroxi-mega-5-ene | nd | 35,9 | 49,1 | 39,1 | 11,4 | 13,0 | 21,4 | 24,3 | 13,1 | 17,4 | 36,5 | 92,5 |
| Vomifoliol | 192,6 | 60,8 | 400,1 | 131,7 | 151,7 | 72,8 | 129,0 | 71,8 | 132,1 | 99,6 | 164,0 | 292,0 |
| Total | 225,0 | 131,3 | 605,9 | 258,8 | 208,4 | 128,4 | 191,8 | 126,1 | 192,2 | 148,1 | 248,9 | 493,3 |

Quadro 5.4 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| Compostos (µg/Kg) | Évora | | Portalegre | | Borba | | Redondo | | Reguengos | | Vidigueira | |
|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | pel | polp | pel | polp | pel | polp | pel | polp | pel | polp | pel | polp |
| <u>Compostos em C6</u> | | | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 57,4 | 49,2 | 55,0 | 49,7 | 36,2 | 23,8 | 56,3 | 49,4 | 67,2 | 38,0 | 97,6 | 61,6 |
| <i>cis</i> -3-hexenol | 9,8 | 7,9 | 15,4 | 12,0 | 7,3 | 3,6 | 10,5 | 9,6 | 17,7 | 7,1 | 19,2 | 11,5 |
| <i>trans</i> -2-hexenol | 5,9 | 6,7 | 9,5 | 8,6 | 12,3 | 11,7 | 4,3 | 5,5 | 7,2 | 5,0 | 9,2 | 4,4 |
| Total | 73,1 | 63,8 | 79,9 | 70,3 | 55,8 | 39,1 | 71,1 | 64,5 | 92,1 | 50,1 | 126,0 | 77,5 |
| <u>Terpenos</u> | | | | | | | | | | | | |
| óxido <i>trans</i> -furano de linalol | 11,9 | 10,5 | 12,8 | 14,3 | 7,8 | 4,2 | 12,1 | 11,8 | 15,2 | 5,9 | 17,0 | 8,4 |
| óxido <i>cis</i> -furano de linalol | 9,5 | 11,1 | 12,5 | 14,9 | 5,3 | 2,9 | 11,8 | 12,8 | 15,9 | 6,4 | 16,3 | 10,0 |
| Linalol | 58,2 | 26,8 | 86,6 | 42,0 | 13,9 | 3,2 | 57,3 | 26,3 | 27,4 | 8,4 | 43,3 | 14,0 |
| α-terpineol | 11,9 | 3,8 | 5,9 | 4,1 | 1,7 | 1,3 | 16,6 | 3,8 | 7,5 | 2,2 | 11,4 | 3,3 |
| óxido <i>trans</i> -pirano de linalol | 8,9 | 7,5 | 10,3 | 8,6 | 6,7 | 2,6 | 9,0 | 8,0 | 13,0 | 5,5 | 15,3 | 7,0 |
| óxido <i>cis</i> -pirano de linalol | 10,7 | 9,8 | 13,2 | 13,4 | 7,3 | 2,9 | 12,5 | 9,9 | 18,1 | 6,9 | 23,1 | 14,8 |
| Nerol | 1,8 | 2,7 | nd | 3,3 | nd | 0,3 | 2,0 | 5,2 | nd | 1,4 | 5,7 | 2,8 |
| Geraniol | 14,9 | 10,1 | 30,8 | 9,2 | 9,5 | 2,9 | 30,2 | 9,6 | 14,4 | 5,5 | 19,2 | 8,4 |
| Diol 1 | 10,1 | 25,9 | 13,9 | 25,8 | 5,0 | 3,6 | 10,9 | 23,4 | 4,3 | 5,5 | 9,9 | 12,2 |
| Endiol | 4,2 | 7,0 | 7,3 | 3,5 | 1,7 | 2,1 | 1,1 | 2,9 | 2,9 | 5,0 | 3,6 | 4,2 |
| Hidroxicitronelol | 9,9 | 0,9 | 8,8 | 2,0 | 4,0 | 0,8 | 8,3 | 1,0 | 5,8 | 1,3 | 6,9 | 1,6 |
| 8-OH-dihidro-linalol | 7,3 | 6,2 | 10,4 | 6,8 | 8,1 | 1,8 | 8,0 | 7,2 | 8,7 | 4,6 | 13,0 | 7,2 |
| <i>trans</i> -8-hidroxi-linalol | 36,0 | 21,6 | 41,1 | 22,7 | 26,3 | 8,3 | 32,0 | 18,3 | 4,1 | 16,3 | 51,5 | 18,6 |
| <i>cis</i> -8-hidroxi-linalol | 64,8 | 81,1 | 83,7 | 82,6 | 28,2 | 17,9 | 34,8 | 63,6 | 12,0 | 79,1 | 90,5 | 87,5 |
| Hidroxigeraniol | 23,9 | 14,2 | 71,1 | 11,1 | 14,1 | 6,6 | 24,2 | 13,0 | 24,8 | 18,2 | 31,1 | 17,9 |
| Ácido gerânico | 59,3 | 6,3 | 85,3 | 1,6 | 36,3 | 3,7 | 47,3 | 2,7 | 62,3 | 5,3 | 81,6 | 5,3 |
| p-mentene-1-ene-7,8-diol | 26,4 | 9,0 | 32,5 | 14,0 | 23,0 | 6,1 | 23,0 | 10,7 | 22,5 | 11,2 | 35,6 | 16,7 |
| Total | 369,7 | 254,5 | 526,2 | 279,9 | 198,9 | 71,2 | 341,1 | 230,2 | 258,9 | 188,7 | 475,0 | 239,9 |
| <u>Benzenóicos</u> | | | | | | | | | | | | |
| Benzaldeído | 3,3 | 2,8 | 1,5 | 3,7 | 1,4 | 2,2 | 4,9 | 4,8 | 2,2 | 3,2 | 2,1 | 3,9 |
| Salicilato de metilo | 27,9 | 81,1 | 6,6 | 22,3 | 15,6 | 30,5 | 32,7 | 59,6 | 9,4 | 20,1 | 7,1 | 14,8 |
| α-metil-benzenometanol | 1,5 | 2,4 | 3,7 | 5,9 | 2,2 | 1,7 | 2,2 | 4,3 | 2,2 | 1,4 | 1,4 | 2,1 |
| Álcool benzílico | 200,7 | 209,4 | 202,1 | 243,7 | 230,6 | 205,0 | 200,3 | 209,5 | 204,5 | 178,0 | 227,1 | 237,9 |
| 2-fenil etanol | 191,2 | 152,7 | 176,9 | 134,8 | 163,4 | 95,4 | 147,3 | 141,4 | 164,6 | 111,1 | 211,2 | 158,6 |
| Álcool omovanílico | 31,6 | 45,9 | 66,3 | 33,3 | 45,4 | 17,8 | 30,8 | 40,7 | 55,9 | 53,4 | 67,4 | 70,8 |
| Álcool dihidroconiferílico | 6,6 | 14,8 | 33,2 | 10,4 | 14,1 | 9,5 | 5,0 | 4,6 | 9,1 | 9,6 | 10,8 | 12,4 |
| Total | 462,8 | 509,1 | 490,3 | 454,1 | 472,7 | 362,1 | 423,2 | 464,9 | 447,9 | 376,8 | 527,1 | 500,5 |
| <u>Fenóis</u> | | | | | | | | | | | | |
| 4-vinilguaicol | 2,2 | 43,5 | 4,0 | 44,9 | 3,6 | 24,9 | 1,9 | 31,8 | 1,7 | 53,5 | 4,6 | 53,2 |
| 4-vinilfenol | 12,8 | 16,4 | 17,5 | 12,0 | 14,5 | 14,3 | 9,4 | 6,8 | 19,0 | 11,5 | 16,6 | 18,1 |
| Total | 15,0 | 59,9 | 21,5 | 56,9 | 18,1 | 39,2 | 11,3 | 38,6 | 20,7 | 65,0 | 21,2 | 71,3 |
| <u>Norisoprenoides</u> | | | | | | | | | | | | |
| 3-OH-β-damascona | 18,5 | 15,8 | 14,4 | 28,7 | 13,7 | 10,9 | 17,7 | 16,6 | 14,5 | 22,7 | 18,6 | 26,8 |
| 3-oxo-α-ionol | 16,5 | 10,1 | 30,0 | 17,8 | 45,6 | 10,1 | 25,3 | 10,8 | 20,7 | 12,8 | 24,0 | 11,4 |
| 3,9-dihidroxi-mega-5-ene | 20,2 | 12,9 | 8,0 | 12,4 | 8,1 | 6,7 | 19,3 | 14,6 | 15,3 | 12,0 | 24,8 | 14,7 |
| Vomifoliol | 101,1 | 52,6 | 140,5 | 61,2 | 143,5 | 46,1 | 97,3 | 33,9 | 135,8 | 47,8 | 142,0 | 57,8 |
| Total | 156,3 | 91,4 | 129,9 | 120,1 | 210,9 | 73,8 | 159,6 | 75,9 | 186,3 | 95,3 | 209,4 | 110,7 |

Uma das principais diferenças observadas entre as uvas da casta Roupeiro e as uvas da casta Trincadeira é que nas últimas não foi detectado o linalol. O linalol pode sofrer reacções de epoxidação donde derivam os óxidos pirânicos e furânicos do linalol e ainda o diol 1, ou reacções de hidroxilação dando origem aos dois isómeros do 8 hidroxil-linalol (Di Stefano, 1996a). Estes isómeros estão sempre presentes em qualquer órgão da videira, e efectivamente foram sempre encontrados quer nas polpas quer nas películas. O facto de não se ter encontrado linalol na casta Trincadeira poderá dever-se ao facto de nesta casta este composto se transformar quase integralmente no seus óxidos.

O estudo efectuado sobre os compostos glicosilados precursores do aroma obtidos após hidrólise enzimática e química, revelou a presença de um interessante potencial aromático nestas castas. Este resultado pode levar-nos a especular sobre modificações tecnológicas que tirem mais partido deste potencial. A utilização de enzimas pectolíticas com acção glicosídica pode dar origem a um carácter frutado e floral maior aos vinhos, visto aumentarem os compostos aromáticos na forma livre (Granata, 1994). Também o recurso a maceração pelicular pode enriquecer o aroma dos vinhos, dado o potencial aromático encontrado nas películas ser maior que nas polpas, tal como referem outros autores (Castino, 1988).

Indicam-se nos quadros seguintes, 5.5 e 5.6 os compostos obtidos por hidrólise química dos precursores glicosilados dos norisoprenoides obtidos por hidrólise enzimática dos extractos das polpas e películas das uvas.

A observação dos valores obtidos para estes compostos nas diferentes castas brancas da vinha de Évora (quadro 5.5) leva-nos a concluir que efectivamente as castas apresentam diferenças entre si. As uvas das castas Roupeiro e Perrum têm valores mais elevados dos dois isómeros de vitispirano que dos dois isómeros de actinidol, acontecendo exactamente o contrário nas restantes castas. A β -damascenona é o composto que se encontra em menores quantidades. A casta Perrum apresenta ainda um teor mais elevado em compostos precursores de vitispiranos do que dos restantes compostos. A casta Antão Vaz aparenta ser relativamente pobre nos compostos precursores de TDN e β -damascenona. A casta Rabo de Ovelha aparenta uma maior quantidade dos compostos precursores dos actinoides. Todas as variedades, com excepção do Rabo de Ovelha, são ricas em Riesling acetal e TDN mas pobres em β -damascenona.

Entre as diferentes castas tintas as polpas de Moreto e Aragonez são mais ricas que as películas ao contrário das restantes castas. Nas uvas da casta Aragonez e Castelão os compostos que aparecem em maior quantidade são os isómeros de vitispirano. As uvas da casta Aragonez apresentam também teores elevados dos compostos precursores do Riesling acetal. A casta Castelão apresenta-se pobre nos compostos precursores de TDN e β -damascenona. Nas castas Moreto e Tinta Caiada os compostos mais abundante são os isómeros de actinidol. As uvas da casta Moreto apresentam-se muito ricas em todos estes

compostos, ao contrário da casta Tinta Caiada que apresenta apenas valores relativamente elevados nos compostos precursores dos actinoides.

As uvas da casta Roupeiro provenientes de diferentes condicionalismos edafo-climáticos (ensaio 2) (quadro 5.6) apresentam-se sempre com valores elevados dos compostos precursores dos dois isómeros de vitispirano. A β -damascenona apresenta valores sempre baixos. A influência da sub-região é evidente com as uvas provenientes de Reguengos e Vidigueira a apresentarem valores mais elevados dos precursores de vitispirano, Riesling acetal e TDN.

Quadro 5.5 - Compostos obtidos por hidrólise química das agliconas geradas por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas das diferentes castas em Évora – Ensaio1

| CASTAS BRANCAS | | | | | | | | | | |
|--|----------|-------|-----------|-------|----------------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Compostos ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) | Roupeiro | | Antão Vaz | | Rabo de Ovelha | | Perrum | | Arinto | |
| | Peli | polpa | pele | polpa | pele | polpa | pele | polpa | pele | polpa |
| Vitispiranos | 29,5 | 31,8 | 16,0 | 40,9 | 11,1 | 10,0 | 56,3 | 41,3 | 67,4 | 26,2 |
| Riesling acetal | 25,9 | 27,4 | 35,1 | 15,6 | 5,2 | 20,5 | 66,3 | 15,6 | 44,9 | 4,3 |
| TDN | 11,8 | 22,0 | 8,2 | 15,3 | 4,7 | 4,1 | 11,9 | 15,4 | 15,0 | 3,1 |
| β -damascenona | 1,8 | 5,4 | 7,8 | 5,5 | 7,0 | nd | 10,4 | 7,5 | 13,5 | 9,0 |
| Actinoides | 10,0 | 12,4 | 75,3 | 34,6 | 51,5 | 79,9 | 25,2 | 14,5 | 107,8 | 57,8 |

| CASTAS TINTAS | | | | | | | | | | |
|--|-------------|-------|--------|-------|--------------|-------|----------|-------|----------|-------|
| Compostos ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) | Trincadeira | | Moreto | | Tinta Caiada | | Aragonez | | Castelão | |
| | Peli | polpa | pele | polpa | pele | polpa | pele | polpa | pele | polpa |
| Vitispiranos | 8,7 | nd | 51,2 | 43,0 | 9,1 | 9,6 | 58,8 | 59,9 | 25,0 | 17,2 |
| Riesling acetal | 13,5 | 0,9 | 20,2 | 87,9 | 6,5 | 1,5 | 21,7 | 28,9 | 15,1 | 10,6 |
| TDN | 23,2 | 0,9 | 34,8 | 24,7 | 4,8 | 4,9 | 7,7 | 26,4 | 5,3 | 8,1 |
| β -damascenona | 6,3 | 4,3 | 27,5 | 16,5 | 4,3 | 9,3 | 3,6 | 11,5 | 4,5 | 8,6 |
| Actinoides | 15,9 | 9,6 | 93,4 | 82,4 | 25,8 | 45,4 | 10,9 | 19,0 | 7,11 | 12,0 |

Nas uvas da casta Trincadeira verifica-se que os compostos precursores dos dois isómeros de actinidol são mais abundantes que os dois isómeros de vitispirano, quando se considera o valor global das uvas. Porém é evidente que esta casta é pobre em precursores dos isómeros de vitispirano, Riesling acetal, TDN, β -damascenona e isómeros de actinidol. A observação dos valores encontrados para os compostos obtidos por hidrólise química das agliconas geradas por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas da mesma casta provenientes de diferentes vinhas, não nos permite obter um perfil sistemático. As uvas da sub-região de Portalegre são as mais ricas nestes compostos.

Quadro 5.6 - Compostos obtidos por hidrólise química das agliconas geradas por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados das uvas das castas Trincadeira e Roupeiro nas diferentes sub-regiões – Ensaio2

| CASTA TRINCADEIRA | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|---------|-------|-----------|-------|------------|-------|
| Compostos (µg/Kg) | Évora | | Portalegre | | Borba | | Redondo | | Reguengos | | Vidigueira | |
| | pele | polpa | pele | polpa | pele | polpa | pele | polpa | pele | polpa | Pele | polpa |
| Vitispiranos | 8,7 | nd | 10,9 | 27,1 | 6,9 | 6,6 | 8,7 | nd | 8,9 | nd | 8,4 | 9,9 |
| Riesling acetal | 13,5 | 0,9 | 27,4 | 10,2 | 7,1 | 7,2 | 14,9 | 2,3 | 8,9 | 7,1 | 6,9 | 5,3 |
| TDN | 23,2 | 0,9 | 5,5 | 25,9 | 7,7 | 4,4 | 7,5 | nd | 1,6 | 2,9 | 6,1 | 8,0 |
| β-damascenona | 6,3 | 4,3 | 18,3 | 16,6 | 5,3 | 3,7 | 4,2 | 4,1 | 4,1 | 3,3 | 7,6 | 15,2 |
| Actinoides | 15,9 | 9,6 | 21,9 | 21,5 | 12,4 | 11,1 | 15,4 | 9,9 | 6,8 | 12,3 | 4,6 | 22,4 |

| CASTA ROUPEIRO | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|---------|-------|-----------|-------|------------|-------|
| Compostos (µg/Kg) | Évora | | Portalegre | | Borba | | Redondo | | Reguengos | | Vidigueira | |
| | pele | polpa | pele | polpa | pele | polpa | pele | polpa | pele | polpa | Pele | polpa |
| Vitispiranos | 29,5 | 31,8 | 9,6 | 20,9 | 17,0 | 11,3 | 20,2 | 20,1 | 49,5 | 25,7 | 52,4 | 35,9 |
| Riesling acetal | 25,9 | 27,4 | 10,3 | 6,8 | 9,5 | 13,7 | 28,3 | 18,0 | 30,4 | 18,2 | 31,5 | 22,2 |
| TDN | 11,8 | 22,0 | 2,1 | 5,2 | 5,0 | 12,1 | 10,8 | 11,3 | 24,7 | 23,6 | 23,2 | 20,4 |
| β-damascenona | 1,8 | 5,4 | 2,7 | 8,5 | 1,9 | 6,0 | 3,2 | 6,4 | 3,2 | 6,4 | 3,0 | 7,2 |
| Actinoides | 10,0 | 12,5 | 11,0 | 19,8 | 7,6 | 18,2 | 10,1 | 15,2 | 12,7 | 15,5 | 9,7 | 19,5 |

V.3.2. Os precursores glicosilados dos aromas varietais dos vinhos

Nos quadros 5.7 a 5.10 apresentam-se os valores encontrados para os compostos obtidos após uma hidrólise enzimática dos precursores aromáticos presentes nos vinhos dos anos de 1997 e 1998, provenientes do ensaio 1 e do ensaio 2.

Os compostos, agrupados por famílias para uma melhor compreensão, são os mesmos que se encontraram para as uvas e que anteriormente se apresentaram, pelo que qualquer consideração sobre os mesmos será a que anteriormente se referiu.

Os compostos em C₆, tal como foi referido, são compostos aromáticos pré-fermentativos aparecem e em todos os vinhos. Estes compostos formam-se pela acção de sistemas enzimáticos activados pela presença do oxigénio, pelo que os seus teores podem baixar nomeadamente com recurso da maceração carbónica, onde o contacto das uvas com o oxigénio é reduzido (Salinas *et al.*, 1998).

Uma primeira observação dos valores referentes aos diferentes vinhos tintos de Évora (ensaio1) (quadro 5.7) permite-nos constatar que existem diferenças quantitativas entre os diferentes vinhos e entre os vinhos da mesma casta nos dois anos. Tal facto não é de estranhar visto a composição aromática varietal dos vinhos estar dependente das características das uvas que lhe deram origem e que, como se pode verificar nos valores apresentados nos capítulos anteriores, estas mesmas características variarem de casta para casta e dentro de mesma casta de ano para ano.

Do ponto de vista da caracterização varietal já referimos que a composição aromática em termos quantitativos não é muito esclarecedora, porém as variações qualitativas podem fornecer bastante informação relevante.

O conjunto de compostos quantitativamente mais importantes nestes vinhos são os compostos benzenóicos, de resto tal como se havia verificado nas uvas. Seguem-se os compostos norisoprenoides que apresentam sempre valores superiores aos compostos terpénicos e aos compostos em C₆, principalmente devido à contribuição do vomifoliol.

Os fenóis voláteis apresentam valores muito distintos, com os vinhos das castas Moreto, Tinta Caiada e Castelão, todos de 1997, a terem valores elevados.

Nos compostos em C₆ verificamos que em todos os vinhos o hexanol é o composto quantitativamente mais importante seguido do *trans*-2-hexenol. O composto menos importante quantitativamente é o *trans*-3-hexenol. O perfil destes compostos é o mesmo, em todos estes vinhos das diferentes castas, o que confirma que estes compostos não parecem ser muito úteis na caracterização varietal.

Os compostos terpénicos, doseados nos vinhos tintos das diferentes castas, permitem salientar algumas diferenças entre as castas. Os vinhos das castas Trincadeiras e Tinta Caiada apresentam uma relação entre as formas *trans* e *cis* dos óxidos de linalol maior que um.

Nos vinhos da casta Moreto a relação entre as formas *trans* e *cis* é inferior a um nos óxidos furânicos e pirânicos do linalol. Estes vinhos são os mais ricos em p-mentene-1-ene-7,8-diol.

Os vinhos da casta Aragonez apresentam ambas estas relações inferiores à unidade e nos vinhos da casta Castelão não se encontrou um padrão nos dois anos em estudo. Já em relação às formas *trans* e *cis* do 8-hidroxi-linalol todos os vinhos apresentam uma relação inferior a um excepto os vinhos da casta Castelão onde esta relação é maior que um. O álcool omovanílico apresenta valores menores do que o álcool dihidroconiferílico apenas nos vinhos das castas Trincadeira e Aragonez.

Em relação aos vinhos brancos das diferentes castas em estudo (ensaio 1) os valores indicados no quadro 5.8 mostram que quantitativamente os compostos mais importantes são os benzenóicos, e dentre estes destacam-se o álcool benzílico e o 2-fenil etanol. Entre os compostos norisoprenoides o vomifoliol volta a ser o mais representativo e entre os compostos terpénicos é a forma *cis* do 8-hidroxi-linalol o composto mais abundante. Os compostos em C₆ apresentam valores muito inferiores aos encontrados para os vinhos tintos, não se tendo detectado a forma *trans* do 3-hexenol, e os compostos fenólicos voláteis também apresentam valores baixos em todos os vinhos. De uma forma geral as castas brancas parecem mais ricas que as castas tintas em compostos terpénicos. Embora este resultado possa parecer estranho visto estes compostos se encontrarem maioritariamente nas películas e estes vinhos fermentarem na sua ausência, o facto é que as polpas das uvas brancas se mostraram mais

ricas que as das uvas tintas e pode também ser o reflexo da tecnologia, principalmente da temperatura controlada.

Quadro 5.7 – Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| Compostos ($\mu\text{g/L}$) | Trincadeira | | Moreto | | Tinta Caiada | | Aragonez | | Castelão | |
|---------------------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| <u>Compostos em C6</u> | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 148,2 | 238,5 | 236,4 | 165,2 | 379,6 | 124,6 | 304,9 | 120,3 | 218,2 | 106,8 |
| <i>trans</i> -3-hexenol | 5,8 | 10,9 | 5,6 | 3,2 | nd | 1,9 | nd | 3,6 | 4,82 | 3,8 |
| <i>cis</i> -3-hexenol | 14,7 | 30,1 | 25,9 | 37,2 | 50,9 | 29,1 | 49,3 | 30,5 | 22,2 | 16,4 |
| <i>trans</i> -2-hexenol | 44,5 | 64,1 | 47,6 | 47,7 | 114,2 | 31,6 | 51,8 | 44,8 | 44,4 | 20,8 |
| Total | 213,2 | 343,6 | 315,5 | 253,3 | 544,7 | 187,2 | 406,0 | 199,2 | 289,6 | 147,8 |
| <u>Terpenos</u> | | | | | | | | | | |
| óxido <i>trans</i> -furano de linalol | 20,4 | 18,0 | 10,5 | 6,0 | 15,2 | 17,6 | 3,4 | 5,4 | 62,7 | 32,8 |
| óxido <i>cis</i> -furano de linalol | 16,2 | 16,7 | 17,2 | 9,5 | 11,2 | 14,9 | 5,2 | 9,6 | 75,2 | 30,1 |
| óxido <i>trans</i> -pirano de linalol | 18,3 | 13,5 | 12,6 | 3,8 | nd | 22,9 | 4,2 | 6,0 | 45,3 | 23,3 |
| óxido <i>cis</i> -pirano de linalol | 18,3 | 10,3 | 17,5 | 4,1 | nd | 19,8 | 6,2 | 8,4 | 51,1 | 19,5 |
| Nerol | 4,5 | 3,2 | 11,2 | 15,9 | 9,1 | 17,3 | 9,0 | 9,6 | nd | 15,7 |
| Geraniol | 10,5 | 17,3 | 7,2 | 32,4 | nd | 30,9 | nd | 29,9 | 45,3 | 44,7 |
| Hidroxicitronelol | 3,7 | 15,6 | 10,2 | 10,7 | nd | 7,8 | 5,0 | 5,5 | 19,8 | 12,1 |
| 8-OH-dihidro-linalol | 2,3 | 9,3 | 14,6 | 10,9 | nd | 13,1 | 5,3 | 5,2 | 13,3 | 8,5 |
| <i>trans</i> -8-hidroxi-linalol | 8,2 | 16,6 | 35,2 | 7,8 | 39,5 | 57,6 | 34,2 | 16,9 | 75,0 | 31,4 |
| <i>cis</i> -8-hidroxi-linalol | 8,7 | 29,0 | 104,6 | 22,2 | 43,2 | 64,5 | 96,1 | 41,9 | 48,6 | 27,6 |
| Hidroxigeraniol | 7,4 | 16,6 | 41,0 | 13,5 | 30,2 | 29,3 | 28,8 | 24,6 | 140,4 | 59,6 |
| Ácido gerânico | 1,9 | 11,8 | nd | 13,5 | nd | 21,4 | 15,4 | 32,0 | 24,8 | 34,5 |
| p-ment-1-ene-7,8-diol | nd | 17,2 | nd | 101,7 | nd | 35,6 | nd | 15,2 | nd | 12,5 |
| Total | 120,4 | 195,1 | 281,8 | 252,0 | 148,4 | 352,7 | 212,8 | 210,2 | 601,5 | 352,3 |
| <u>Benzenóicos</u> | | | | | | | | | | |
| Benzaldeído | 10,2 | 8,3 | 16,1 | 29,2 | 45,9 | 5,3 | 6,2 | 6,0 | 23,1 | 6,9 |
| Salicilato de metilo | 132,8 | 160,2 | 2,8 | 39,4 | 69,8 | 26,6 | 10,4 | 17,9 | 181,8 | 100,8 |
| α -metil-benzenometanol | 4,5 | 2,6 | 7,7 | 3,2 | 9,4 | 3,7 | 8,5 | 2,4 | nd | 2,5 |
| Eugenol | 4,9 | 10,7 | 9,3 | 4,8 | nd | 9,4 | nd | 14,8 | 8,3 | 6,6 |
| Álcool benzílico | 101,9 | 167,3 | 596,2 | 266,9 | 616,8 | 284,7 | 40,4 | 188,5 | 923,9 | 369,2 |
| 2-fenil etanol | 216,7 | 455,6 | 318,7 | 305,1 | 427,0 | 244,7 | 634,4 | 256,6 | 530,9 | 344,0 |
| Álcool omovanílico | 21,2 | 8,1 | 71,2 | 32,4 | 246,7 | 14,1 | 17,1 | 25,9 | 46,9 | 20,7 |
| Álcool dihidroconiferílico | 189,0 | 15,6 | 27,9 | 24,0 | 56,94 | 13,0 | 317,2 | 76,2 | 41,4 | 15,7 |
| Total | 681,2 | 828,4 | 1049,9 | 705,0 | 1472,5 | 601,5 | 1034,2 | 588,3 | 1756,3 | 866,4 |
| <u>Fenóis</u> | | | | | | | | | | |
| 4-vinilfenol | 4,6 | 5,9 | 70,1 | 43,2 | 14,3 | 18,3 | 17,1 | 28,3 | 110,4 | 27,0 |
| 4-vinilguaicol | nd | 3,5 | 12,4 | 17,4 | 94,9 | 6,3 | Nd | 2,5 | 44,2 | 18,2 |
| Total | 4,6 | 9,4 | 82,5 | 60,6 | 109,2 | 24,6 | 17,1 | 30,8 | 154,6 | 45,2 |
| <u>Norisoprenoides</u> | | | | | | | | | | |
| 3-OH- β -damascona | 25,7 | 40,3 | nd | 68,6 | nd | 57,8 | 147,2 | 50,1 | 110,4 | 48,3 |
| 3-oxo- α -ionol | 42,4 | 71,2 | 77,4 | 89,0 | 237,2 | 53,4 | 176,2 | 70,2 | 220,7 | 51,4 |
| 3,9-dihidroxi-mega-5-ene | 47,7 | 67,6 | 89,8 | 21,0 | 85,4 | 39,8 | 145,4 | 100,3 | 110,0 | 40,1 |
| Vomifoliol | 94,5 | 227,8 | 483,2 | 305,1 | 616,8 | 224,7 | 352,5 | 142,4 | 581,8 | 237,3 |
| Total | 210,3 | 406,9 | 650,4 | 483,7 | 939,4 | 375,7 | 821,3 | 363,0 | 1022,9 | 377,1 |

Quadro 5.8 – Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora – Ensaio 1

| Compostos (µg/L) | Roupeiro | | Antão Vaz | | Rabo de Ovelha | | Perrum | | Arinto | |
|---------------------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| <u>Compostos em C6</u> | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 96,2 | 81,0 | 55,8 | 52,6 | 86,8 | 73,7 | 41,1 | 26,6 | 79,2 | 73,7 |
| <i>cis</i> -3-hexenol | 14,3 | 7,8 | 14,0 | 10,5 | 11,8 | 13,3 | 15,3 | 7,4 | 5,2 | 4,6 |
| <i>trans</i> -2-hexenol | 6,0 | 3,5 | 6,2 | 5,0 | 4,1 | 3,2 | 5,2 | 1,9 | 4,2 | 2,3 |
| Total | 116,5 | 92,3 | 76,0 | 68,1 | 102,7 | 90,2 | 61,6 | 35,9 | 88,6 | 80,6 |
| <u>Terpenos</u> | | | | | | | | | | |
| óxido <i>trans</i> -furano de linalol | 12,8 | 11,1 | 7,8 | 5,0 | 13,4 | 13,0 | 16,5 | 12,2 | 10,5 | 9,8 |
| óxido <i>cis</i> -furano de linalol | 9,0 | 10,9 | 14,5 | 11,1 | 15,7 | 17,8 | 44,9 | 26,9 | 14,6 | 8,5 |
| Linalol | 21,0 | 13,4 | 3,0 | 5,6 | 9,3 | 6,7 | 3,7 | 5,1 | 5,2 | 2,6 |
| α-terpineol | 6,0 | 1,4 | 2,2 | 4,3 | 2,1 | 1,6 | nd | nd | 3,1 | 1,0 |
| óxido <i>trans</i> -pirano de linalol | 15,0 | 9,5 | 9,7 | 6,5 | 12,9 | 10,5 | 7,5 | 2,9 | 6,8 | 3,6 |
| óxido <i>cis</i> -pirano de linalol | 20,3 | 19,0 | 15,6 | 16,1 | 13,9 | 18,7 | 42,6 | 27,6 | 7,8 | 8,5 |
| Nerol | 7,3 | | 8,4 | 13,6 | 4,5 | 6,0 | 1,9 | 3,2 | 3,3 | 2,6 |
| Geraniol | 18,0 | 10,6 | 30,0 | 34,0 | 16,5 | 32,4 | 10,3 | 25,0 | 12,3 | 11,1 |
| Diol 1 | 3,0 | 4,9 | 1,0 | 2,5 | 3,6 | 6,4 | 11,2 | 9,0 | 9,9 | 6,5 |
| Endiol | 5,3 | 4,6 | 1,6 | 3,7 | 1,5 | 6,0 | 15,0 | 10,3 | 13,1 | 14,4 |
| Hidroxicitronelol | 5,4 | 3,2 | 3,0 | 1,8 | 5,9 | 8,4 | 11,4 | 3,2 | 25,3 | 32,8 |
| 8-OH-dihidro-linalol | 18,3 | 7,1 | 6,0 | 6,7 | 10,7 | 10,6 | 8,0 | 5,4 | 22,8 | 22,7 |
| <i>trans</i> -8-hidroxi-linalol | 73,4 | 33,6 | 20,6 | 32,6 | 33,4 | 61,0 | 19,1 | 23,3 | 29,1 | 34,9 |
| <i>cis</i> -8-hidroxi-linalol | 141,8 | 97,9 | 34,5 | 36,4 | 83,7 | 119,5 | 115,2 | 108,9 | 156,9 | 190,7 |
| Hidroxigeraniol | 36,1 | 21,2 | 22,3 | 44,5 | 18,1 | 43,5 | 75,1 | 54,4 | 65,9 | 91,5 |
| Ácido gerânico | 31,8 | 21,9 | 17,8 | 36,4 | 11,8 | 40,5 | 48,1 | 33,9 | 11,6 | 23,1 |
| p-ment-1-ene-7,8-diol | 33,0 | 22,6 | 7,3 | 13,3 | 17,5 | 21,1 | 30,2 | 27,5 | 16,9 | 33,2 |
| Total | 457,5 | 292,9 | 205,3 | 274,1 | 274,5 | 423,7 | 460,7 | 378,8 | 415,1 | 497,5 |
| <u>Benzenóicos</u> | | | | | | | | | | |
| Benzaldeído | 6,0 | 7,0 | 5,1 | 1,9 | 4,6 | 4,4 | 11,2 | 3,5 | 4,2 | 2,0 |
| Salicilato de metilo | 66,9 | 139,4 | 30,0 | 16,7 | 43,7 | 119,5 | 5,3 | 4,5 | 7,8 | 8,5 |
| α-metil-benzenometanol | 10,5 | 1,4 | 3,9 | nd | 3,7 | 1,9 | 5,6 | 1,3 | 3,0 | 3,0 |
| Álcool benzílico | 460,3 | 376,6 | 198,7 | 226,0 | 290,1 | 325,4 | 271,4 | 168,9 | 71,8 | 233,9 |
| 2-fenil etanol | 279,0 | 302,5 | 125,1 | 169,1 | 182,8 | 256,8 | 238,5 | 136,8 | 186,9 | 254,2 |
| Álcool omovanílico | 108,7 | 11,7 | 77,1 | 35,6 | 51,4 | 19,8 | 164,5 | 104,7 | 34,8 | 4,4 |
| Álcool dihidroconiferílico | 75,8 | 21,6 | 68,5 | 24,2 | 52,4 | 28,7 | 34,8 | 10,9 | 164,4 | 19,7 |
| Total | 1007,2 | 860,2 | 508,4 | 473,5 | 628,7 | 756,5 | 731,3 | 430,6 | 472,9 | 527,7 |
| <u>Fenóis</u> | | | | | | | | | | |
| 4-vinilguaicol | 11,0 | 2,5 | 6,6 | 3,5 | 10,3 | 5,1 | nd | 12,8 | 12,5 | 11,8 |
| 4-vinilfenol | 9,8 | 1,8 | 5,9 | 3,5 | 6,2 | 2,1 | nd | 9,6 | 8,0 | 17,9 |
| Total | 20,8 | 4,3 | 12,5 | 7,0 | 16,5 | 7,2 | | 22,4 | 20,5 | 29,7 |
| <u>Norisoprenoides</u> | | | | | | | | | | |
| 3-OH-β-damascona | 85,6 | 47,5 | 33,0 | 45,4 | 20,6 | 34,2 | 58,4 | 55,8 | 44,3 | 91,5 |
| 3-oxo-α-ionol | 36,7 | 15,9 | 42,9 | 48,9 | 19,5 | 23,2 | 38,7 | 33,5 | 26,7 | 17,9 |
| 3,9-dihidroxi-mega-5-ene | 58,7 | 31,5 | 101,1 | 126,3 | nd | 18,6 | nd | 90,7 | 40,1 | 55,9 |
| Vomifoliol | 253,7 | 89,0 | 171,3 | 179,7 | 157,6 | 167,8 | 160,4 | 160,5 | 148,2 | 195,7 |
| Total | 434,7 | 183,9 | 348,3 | 400,3 | 197,7 | 243,8 | 257,5 | 340,5 | 259,3 | 361,0 |

Os vinhos da casta Antão Vaz e Perrum apresentam a forma *cis* dos óxidos do linalol e do 8-OH-linalol mais abundante que a forma *trans*. O geraniol é mais abundante que o linalol, e o álcool omovanílico é mais abundante que o álcool dihidroconiferílico, tal como se verificou nas uvas destas castas. O 3-oxo- α -ionol é mais abundante que a 3-OH- β -damascona nos vinhos da casta Antão Vaz, ao contrário do que acontece nos vinhos da casta Perrum. Outra diferença entre estas duas castas é que os vinhos Perrum são mais ricos em compostos terpénicos.

Os vinhos da casta Rabo de Ovelha também apresentam a forma *cis* dos óxidos do linalol e do 8-OH-linalol mais abundante que a forma *trans*. O geraniol é mais abundante que o linalol, e o álcool omovanílico é menos abundante que o álcool dihidroconiferílico, este último resultado idêntico ao das uvas. Estes vinhos também apresentam mais 3-OH- β -damascona do que 3-oxo- α -ionol.

Os vinhos da casta Arinto apresentam a forma *cis* dos óxidos pirânicos do linalol e do 8-OH-linalol mais abundante que a forma *trans*. O geraniol é mais abundante que o linalol, o álcool omovanílico é menos abundante que o álcool dihidroconiferílico, e 3-OH- β -damascona é mais abundante do que 3-oxo- α -ionol.

Os vinhos da casta Roupeiro, cujos valores dos compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados se encontram no quadro 5.9, apresentam algumas variações em termos quantitativos quando se comparam quer as regiões, quer o vinho de uma mesma sub-região nos dois anos diferentes. Porém, e apesar destas diferenças existem traços comuns a todos estes vinhos. Numa ordenação meramente quantitativa os compostos benzénicos são os mais abundantes realçando-se a contribuição do álcool benzílico e do 2-fenil etanol. Seguem-se os compostos terpénicos onde se destaca o contributo das formas *cis* e *trans* do 8-hidroxi-linalol. O vomifoliol aparece consistentemente como o composto norisoprenoide mais abundante. Dos compostos em C₆, que quantitativamente aparecem logo depois dos norisoprenoides, o hexanol é o mais abundante, seguido da forma *cis* do 3-hexenol e da forma *trans* do 2-hexenol. A forma *trans* do 3-hexenol não foi detectada.

Todos estes vinhos apresentam as mesmas relações entre determinados compostos, nomeadamente, os rácios entre as formas *trans* e *cis* do óxido pirânico de linalol e as formas *trans* e *cis* do 8-hidroxi-linalol, são sempre inferiores a 1. Já os rácios entre as formas *trans* e *cis* dos óxidos furânicos do linalol, a 3-OH- β -damascona e o 3-oxo- α -ionol, o linalol e o α -terpineol, o linalol e o geraniol e finalmente o rácio entre a soma das formas *cis* e *trans* do 8-OH-linalol e o p-mentene-1-ene-7,8 diol são sempre maiores que a unidade. O rácio entre o álcool omovanílico e o álcool dihidroconiferílico apresenta-se umas vezes maiores e outras vezes menores que a unidade, não se conseguindo definir uma tendência.

Quadro 5.9 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos da casta Roupeiro das diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| Compostos (µg/L) | Évora | | Portalegre | | Borba | | Redondo | | Reguengos | | Vidigueira | |
|---------------------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| <u>Compostos em C6</u> | | | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 96,2 | 81,0 | 336,2 | 85,4 | 106,3 | 71,0 | 77,6 | 96,9 | 69,8 | 120,6 | 112,2 | |
| <i>cis</i> -3-hexenol | 14,3 | 7,8 | 53,0 | 14,0 | 25,6 | 34,6 | 11,5 | 15,3 | 7,8 | 17,8 | 12,0 | |
| <i>trans</i> -2-hexenol | 6,0 | 3,5 | 19,8 | 5,3 | 11,3 | 9,0 | 3,5 | 8,0 | 2,7 | 9,2 | 4,1 | |
| Total | 116,5 | 92,3 | 409,0 | 104,7 | 143,2 | 114,6 | 92,6 | 120,2 | 80,3 | 147,6 | 128,3 | |
| <u>Terpenos</u> | | | | | | | | | | | | |
| óxido <i>trans</i> -furan de linalol | 12,8 | 11,1 | 18,3 | 16,3 | 21,7 | 15,0 | 12,8 | 18,5 | 6,8 | 18,4 | 12,9 | |
| óxido <i>cis</i> -furan de linalol | 9,0 | 10,9 | 15,2 | 14,7 | 20,6 | 7,2 | 9,9 | 17,4 | 6,4 | 13,0 | 10,9 | |
| Linalol | 21,0 | 13,4 | 53,0 | 24,9 | 28,5 | 16,0 | 9,6 | 14,2 | 9,7 | 40,5 | 12,7 | |
| α-terpineol | 6,0 | 1,4 | 21,3 | 3,7 | 6,6 | 10,5 | 2,6 | 6,9 | 1,4 | 8,6 | 3,1 | |
| óxido <i>trans</i> -pirano de linalol | 15,0 | 9,5 | 19,8 | 11,0 | 21,7 | 7,5 | 8,7 | 17,1 | 6,1 | 18,4 | 9,4 | |
| óxido <i>cis</i> -pirano de linalol | 20,3 | 19,0 | 24,4 | 17,6 | 34,9 | 9,8 | 12,2 | 22,4 | 10,8 | 22,7 | 15,4 | |
| Nerol | 7,3 | nd | 16,4 | 3,0 | 2,3 | nd | nd | 5,9 | 1,0 | 8,5 | 3,1 | |
| Geraniol | 18,0 | 10,6 | 44,2 | 12,6 | 24,0 | 14,8 | 8,3 | 11,6 | 6,8 | 24,5 | 10,6 | |
| Diol 1 | 3,0 | 4,9 | 10,7 | 7,0 | 7,8 | 9,8 | 3,2 | 4,2 | 2,0 | 12,5 | 3,8 | |
| Endiol | 5,3 | 4,6 | nd | 6,3 | 8,5 | nd | 4,5 | 5,3 | 3,4 | 8,1 | 5,0 | |
| Hidroxicitronelol | 5,4 | 3,2 | 12,2 | 4,2 | 6,8 | 6,1 | 4,1 | 7,1 | 3,1 | 7,8 | 4,1 | |
| 8-OH-dihidro-linalol | 18,3 | 7,1 | 19,5 | 10,5 | 22,1 | 10,3 | 7,9 | 15,9 | 5,5 | 23,4 | 10,1 | |
| <i>trans</i> -8-hidroxi-linalol | 73,4 | 33,6 | 93,5 | 30,0 | 79,9 | 30,3 | 27,8 | 45,2 | 23,5 | 68,1 | 25,9 | |
| <i>cis</i> -8-hidroxi-linalol | 141,8 | 97,9 | 175,2 | 123,4 | 138,9 | 62,7 | 80,7 | 96,8 | 44,5 | 215,5 | 101,4 | |
| Hidroxigeraniol | 36,1 | 21,2 | 92,8 | 34,2 | 61,1 | 31,7 | 22,5 | 26,2 | 19,6 | 42,3 | 27,0 | |
| Ácido gerânico | 31,8 | 21,9 | 52,9 | 25,1 | 40,3 | 33,4 | 20,6 | 20,0 | 16,5 | 26,6 | 25,8 | |
| p-ment-1-ene-7,8-diol | 33,0 | 22,6 | 79,3 | 25,1 | 39,0 | 27,3 | 25,5 | 18,6 | 20,8 | 19,2 | 24,8 | |
| Total | 457,5 | 292,9 | 748,7 | 369,6 | 564,7 | 292,4 | 260,9 | 353,3 | 187,9 | 578,1 | 306,0 | |
| <u>Benzenóicos</u> | | | | | | | | | | | | |
| Benzaldeído | 6,0 | 7,0 | 60,0 | 4,0 | 8,9 | 9,0 | 4,5 | 5,8 | 2,7 | 5,4 | 2,5 | |
| Salicilato de metilo | 66,9 | 139,4 | 67,0 | 39,2 | 73,7 | 72,5 | 102,0 | 27,9 | 22,4 | 66,7 | 22,7 | |
| α-metil-benzenometanol | 10,5 | 1,4 | 23,9 | 5,3 | 7,1 | nd | 1,9 | 8,1 | 1,4 | 13,5 | 2,5 | |
| Álcool benzílico | 460,3 | 376,6 | 784,4 | 301,3 | 295,6 | 223,2 | 306,1 | 168,5 | 227,8 | 328,5 | 273,9 | |
| 2-fenil etanol | 279,0 | 302,5 | 468,8 | 242,0 | 246,7 | 193,4 | 227,8 | 167,4 | 158,4 | 243,8 | 224,3 | |
| Álcool omovanílico | 108,7 | 11,7 | 262,1 | 18,7 | 101,2 | 23,7 | 13,1 | 56,6 | 20,4 | 77,0 | 25,9 | |
| Álcool dihidroconiferílico | 75,8 | 21,6 | 79,3 | 17,8 | 43,7 | 24,5 | 15,0 | 84,6 | 7,5 | 115,5 | 14,1 | |
| Total | 1000,7 | 860,2 | 1745,5 | 628,3 | 776,9 | 546,3 | 670,4 | 518,9 | 440,6 | 850,4 | 565,9 | |
| <u>Fenóis</u> | | | | | | | | | | | | |
| 4-vinilguaicol | 11,0 | 2,5 | 13,2 | 1,4 | nd | nd | 2,3 | 13,9 | 1,6 | 8,5 | 4,7 | |
| 4-vinilfenol | 9,8 | 1,8 | 27,8 | 1,7 | nd | nd | 1,9 | 13,0 | 2,4 | 8,5 | 2,8 | |
| Total | 20,8 | 4,3 | 41,0 | 3,1 | | | 4,2 | 26,9 | 4,0 | 17,0 | 7,5 | |
| <u>Norisoprenoides</u> | | | | | | | | | | | | |
| 3-OH-β-damascona | 85,6 | 47,5 | 171,8 | 46,3 | 57,5 | 39,3 | 40,3 | 51,0 | 37,7 | 58,5 | 56,1 | |
| 3-oxo-α-ionol | 36,7 | 15,9 | 105,7 | 14,3 | 46,0 | 25,7 | 14,6 | 39,9 | 11,8 | 33,0 | 14,5 | |
| 3,9-dihidroxi-mega-5-ene | 58,7 | 31,5 | 158,6 | 25,8 | 55,2 | 27,5 | 29,6 | 51,0 | 19,6 | 44,7 | 25,5 | |
| Vomifoliol | 253,7 | 89,0 | 370,1 | 85,4 | 382,0 | 77,4 | 83,0 | 158,6 | 65,8 | 166,8 | 75,5 | |
| Total | 434,7 | 183,9 | 806,2 | 171,8 | 540,7 | 169,9 | 167,5 | 300,5 | 134,9 | 303,0 | 171,6 | |

Quadro 5.10 - Compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos da casta Trincadeira das diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| Compostos (µg/L) | Évora | | Portalegre | | Borba | | Redondo | | Reguengos | | Vidigueira |
|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 |
| <u>Compostos em C6</u> | | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 148,2 | 238,5 | 177,1 | 251,7 | 246,7 | 118,1 | 431,8 | 217,1 | 138,2 | 210,0 | 335,1 |
| <i>trans</i> -3-hexenol | 5,8 | 10,9 | 9,9 | 11,5 | 9,4 | 3,8 | 13,6 | 10,1 | 8,7 | 9,5 | 10,4 |
| <i>cis</i> -3-hexenol | 14,7 | 30,1 | 41,9 | 49,6 | 64,6 | 20,0 | 89,4 | 25,1 | 27,6 | 25,1 | 40,2 |
| <i>trans</i> -2-hexenol | 44,5 | 64,1 | 70,9 | 79,8 | 76,9 | 31,1 | 125,6 | 64,2 | 49,8 | 46,8 | 74,9 |
| Total | 213,2 | 343,6 | 299,8 | 392,6 | 397,6 | 173,0 | 660,4 | 316,5 | 224,3 | 291,4 | 460,6 |
| <u>Terpenos</u> | | | | | | | | | | | |
| óxido <i>trans</i> -furano de linalol | 20,4 | 18,0 | 21,6 | 44,6 | 18,1 | 19,1 | 41,3 | 19,5 | 25,4 | 20,3 | 8,3 |
| óxido <i>cis</i> -furano de linalol | 16,2 | 16,7 | 20,8 | 30,9 | 17,4 | 12,1 | 36,6 | 14,0 | 32,5 | 16,3 | 7,9 |
| óxido <i>trans</i> -pirano de linalol | 18,3 | 13,5 | 18,5 | 25,9 | 24,7 | 10,2 | 39,1 | 11,2 | 22,5 | 11,5 | 6,2 |
| óxido <i>cis</i> -pirano de linalol | 18,3 | 10,3 | 14,2 | 16,5 | 22,5 | 9,5 | 45,3 | 8,4 | 18,9 | 10,2 | 2,8 |
| Nerol | 4,5 | 3,2 | 8,6 | 3,6 | 11,1 | 7,6 | 6,8 | 3,5 | 4,4 | 3,4 | 13,3 |
| Geraniol | 10,5 | 17,3 | 19,1 | 18,0 | 36,3 | 21,9 | 22,1 | 16,1 | 15,2 | 14,9 | 13,9 |
| Hidroxicitronelol | 3,7 | 15,6 | 6,7 | 10,5 | 16,0 | 17,7 | 19,5 | 18,5 | 4,9 | 15,5 | 12,6 |
| 8-OH-diidro-linalol | 2,3 | 9,3 | 7,7 | 4,9 | 15,0 | 9,7 | 27,8 | 13,1 | 3,0 | 8,3 | 9,3 |
| <i>trans</i> -8-hidroxi-linalol | 8,2 | 16,6 | 24,3 | 25,8 | 43,8 | 30,6 | 71,7 | 23,4 | 20,8 | 17,9 | 31,1 |
| <i>cis</i> -8-hidroxi-linalol | 8,7 | 29,0 | 26,7 | 62,8 | 195,9 | 75,7 | 140,4 | 59,5 | 39,3 | 27,6 | 75,7 |
| Hidroxigeraniol | 7,4 | 16,6 | 9,1 | 40,0 | 73,0 | 26,4 | 78,6 | 25,3 | 23,2 | 17,0 | 31,2 |
| Ácido gerânico | 1,9 | 11,8 | 8,6 | 15,4 | 12,4 | 16,7 | 11,8 | 16,5 | 5,5 | 10,2 | 8,1 |
| p-ment-1-ene-7,8-diol | Nd | 17,2 | 15,8 | 28,9 | 16,2 | 11,6 | 47,2 | 20,9 | 12,6 | 13,8 | 17,8 |
| Total | 120,4 | 195,1 | 201,7 | 327,8 | 502,4 | 268,8 | 588,2 | 249,9 | 228,2 | 186,9 | 238,2 |
| <u>Benzenóicos</u> | | | | | | | | | | | |
| Benzaldeído | 10,2 | 8,3 | 9,9 | 9,3 | 9,4 | 5,1 | 24,9 | 7,7 | 10,8 | 6,8 | 20,8 |
| Salicilato de metilo | 132,8 | 160,2 | 73,1 | 61,1 | 31,2 | 71,8 | 215,9 | 138,8 | 82,8 | 44,1 | 152,5 |
| α-metil-benzenometanol | 4,5 | 2,6 | 16,1 | 10,8 | 11,1 | 2,5 | 11,3 | 4,2 | 9,7 | 4,7 | 10,3 |
| Eugenol | 4,9 | 10,7 | 13,4 | 9,8 | 21,7 | 6,5 | 21,7 | 12,7 | 11,9 | 6,0 | 15,4 |
| Álcool benzílico | 101,9 | 167,3 | 230,1 | 450,0 | 331,5 | 296,8 | 877,2 | 423,5 | 196,8 | 409,3 | 526,3 |
| 2-fenil etanol | 216,7 | 455,6 | 252,7 | 653,3 | 462,6 | 390,7 | 777,9 | 455,6 | 183,5 | 453,8 | 405,0 |
| Álcool omovanílico | 21,2 | 8,1 | 34,5 | 22,8 | 77,5 | 16,7 | 53,2 | 26,6 | 23,7 | 26,4 | 162,0 |
| Álcool dihidroconiferílico | 189,0 | 15,6 | 48,0 | 42,5 | 46,3 | 19,9 | 70,9 | 40,5 | 93,7 | 16,2 | 48,6 |
| Total | 681,2 | 828,4 | 677,8 | 1259,6 | 991,3 | 810,0 | 2053,0 | 1109,6 | 612,9 | 967,3 | 1340,9 |
| <u>Fenóis</u> | | | | | | | | | | | |
| 4-vinilfenol | 4,6 | 5,9 | 28,8 | 20,3 | 62,0 | 24,5 | 60,0 | 37,4 | 58,5 | 34,6 | 38,9 |
| 4-vinilguaicol | nd | 3,5 | 17,3 | 4,3 | nd | 2,3 | 17,7 | 3,8 | 26,1 | 2,6 | 7,3 |
| Total | 4,6 | 9,4 | 46,1 | 24,6 | 62,0 | 26,8 | 77,7 | 41,2 | 84,6 | 37,2 | 46,2 |
| <u>Norisoprenoides</u> | | | | | | | | | | | |
| 3-OH-β-damascona | 25,7 | 40,3 | 48,0 | 40,0 | 186,0 | 41,7 | 108,3 | 48,8 | 35,0 | 38,3 | 48,6 |
| 3-oxo-α-ionol | 42,4 | 71,2 | 57,8 | 81,3 | 217,0 | 66,6 | 118,11 | 64,1 | 59,3 | 49,8 | 81,0 |
| 3,9-dihidroxi-mega-5-ene | 47,7 | 67,6 | nd | 83,9 | 192,3 | 42,1 | nd | 60,5 | 71,1 | 56,9 | 129,6 |
| Vomifoliol | 94,5 | 227,8 | 169,1 | 228,8 | 308,4 | 206,0 | 625,2 | 178,0 | 156,2 | 206,4 | 398,9 |
| Total | 210,3 | 406,9 | 274,9 | 434,0 | 903,7 | 356,4 | 851,6 | 351,4 | 321,6 | 351,4 | 658,1 |

Os vinhos da casta Trincadeira (quadro 5.10) apresentam também uma grande heterogeneidade entre os valores encontrados para os compostos obtidos por hidrólise enzimática dos precursores dos aromas, quer entre as diferentes regiões quer entre os vinhos da mesma sub-região nos dois anos considerados. No entanto quantitativamente em todos estes vinhos os compostos benzenóicos são os mais importantes, aparecendo depois os compostos norisoprenoides. Os compostos em C₆ aparecem com teores mais elevados que os compostos terpénicos. De entre estes compostos salienta-se o facto de não se ter detectado o linalol. Ainda em relação aos compostos em C₆ observa-se que o composto mais abundante é o hexanol, aparecendo depois em quantidades menores o *trans*-2 hexenol, o *cis*-3 hexenol e ainda o *trans*-3-hexenol.

Também para estes vinhos se pode observar uma certa tendência entre os rácios de determinados compostos. Assim os rácios entre as formas *trans* e *cis* dos óxidos pirânicos do linalol e entre as formas *trans* e *cis* dos óxidos furânicos do linalol apresentam-se maiores que a unidade, excepto em dois vinhos. Já os rácios entre a forma *trans* e *cis* do 8-hidroxi-linalol e entre a 3-OH- β -damascona e o 3-oxo- α -ionol são sempre inferiores a 1. O rácio entre a somada formas *cis* e *trans* do 8-hidroxi-linalol e o p-mentene-1-ene-7,8 diol também aparece sempre superior à unidade. Entre o álcool omovanílico e o álcool dihidroconiferílico parece haver uma tendência para que o primeiro exista em menores quantidades que o segundo.

Cabe ainda aqui fazer uma referencia aos fenóis voláteis. Contrariamente ao 4-vinil-fenol, o 4-vinil-guaiacol contribui favoravelmente para o aroma dos vinhos, principalmente no caso dos vinhos brancos onde os teores são mais elevados (Delfini *et al.*, 1999). Porém uma concentração total destes dois fenóis voláteis superior a 725 μ g/L deprecia a qualidade do vinho (Dugelay *et al.*, 1995). Os vinhos tintos contêm baixos teores de vinil fenóis mas podem apresentar elevados teores de etil fenóis, compostos responsáveis por aromas desagradáveis (Delfini *et al.*, 1999).

Como foi anteriormente referido, na preparação das amostras foi efectuada uma hidrólise química, após a hidrólise enzimática que liberta as agliconas dos compostos glicosilados precursores do aroma. A hidrólise química tem como objectivo simular o envelhecimento do vinho. Em termos de caracterização varietal a informação mais importante encontra-se ligada aos compostos produzidos por hidrólise química a partir dos norisoprenoides libertos pela hidrólise enzimática das correspondentes formas glicosiladas. De entre estes os que são facilmente identificáveis por GC-MS são os dois isómeros de vitispirano, o Riesling Acetal, o TDN (1,1,6-trimetil-1,2-diidro-naftaleno), a β -damascenona, e dois isómeros de actinidol. Os dados referentes a estes compostos encontram-se nos quadros 5.11 e 5.12.

Segundo Di Stefano (1996c) os teores e os rácios entre estes compostos revelam-se característicos de cada cultivar. O TDN é considerado um composto que muito contribui para o típico aroma a querosene dos vinhos Riesling envelhecidos, nos quais elevados teores deste composto foram encontrados (Simpson, 1978; Rapp *et al.* 1985, Di Stefano, 1985).

As diferenças observadas entre os vinhos das diferentes castas e entre os vinhos das mesmas castas não são de estranhar e têm sido também constatadas por outros autores. Em relação à β -damascenona, Kotseridis *et al.*, (1999) encontraram também diferenças nos teores deste composto em vinhos da mesma casta e de castas diferentes em várias regiões e sugerem que as diferenças entre as vinhas e nos factores climáticos sejam responsáveis pelos teores dos precursores da β -damascenona nas uvas, com reflexos nos teores encontrados nos vinhos.

Entre os vinhos brancos das diferentes castas ressalta o facto de os vinhos da casta Rabo de Ovelha apresentarem os dois isómeros de actinidol como os compostos mais abundantes. Os vinhos da casta Arinto apresentam valores elevados dos isómeros de vitispirano e actinidol. Nos vinhos da casta Roupeiro a β -damascenona e os isómeros de actinidol são quantitativamente os compostos menos representativos. Em relação aos vinhos tintos das diferentes castas nota-se uma grande diferença em termos quantitativos entre os dois anos, sendo os vinhos de 1997 muito mais ricos nestes compostos. Os vinhos da casta Trincadeira são, aliás, os mais pobres de todos e onde esta diferença é menos visível. Estes resultados estão de acordo com os resultados da hidrólise enzimática onde verificámos que no ano de 1997 os vinhos eram mais ricos em compostos norisoprenoides, os precursores destes compostos.

Quadro 5.11 - Compostos obtidos por hidrólise química das agliconas geradas por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos das diferentes castas em Évora – Ensaio1

| CASTAS BRANCAS | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|----------|------|-----------|------|----------------|------|--------|------|--------|------|
| Compostos ($\mu\text{g/L}$) | Roupeiro | | Antão Vaz | | Rabo de Ovelha | | Perrum | | Arinto | |
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Vitispiranos | 61,3 | 54,2 | 67,0 | 29,0 | 9,8 | 7,0 | 13,8 | 22,6 | 112,6 | 58,5 |
| Riesling acetal | 29,5 | 40,5 | 32,9 | 15,1 | 9,8 | 8,4 | 12,2 | 23,3 | 76,9 | 12,7 |
| TDN | 39,9 | 36,1 | 26,8 | 7,2 | 11,2 | 2,8 | 15,8 | 4,5 | 21,5 | 10,9 |
| β -damascenona | 5,5 | 3,6 | 30,2 | 1,5 | nd | 2,1 | nd | nd | 28,6 | 3,6 |
| Actinidol 1 | 7,4 | nd | 40,2 | 15,7 | 27,7 | 20,2 | 6,1 | 9,1 | 119,8 | 28,4 |
| Actinidol 2 | 11,1 | 16,6 | 66,1 | 14,5 | 39,0 | 22,3 | 12,2 | 9,7 | 159,1 | 38,6 |

| CASTAS TINTAS | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------------|------|--------|------|--------------|------|----------|------|----------|------|
| Compostos ($\mu\text{g/L}$) | Trincadeira | | Moreto | | Tinta Caiada | | Aragonez | | Castelão | |
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Vitispiranos | 9,9 | 3,7 | 133,7 | 12,4 | 118,8 | 29,1 | 196,5 | 50,4 | 123,4 | 20,4 |
| Riesling acetal | 6,8 | 4,4 | 49,3 | 12,4 | 28,9 | 9,3 | 95,1 | 36,8 | 90,5 | 16,5 |
| TDN | 4,9 | 1,5 | 24,7 | 1,9 | 9,6 | 1,9 | 53,3 | 6,1 | 19,9 | 2,0 |
| β -damascenona | 5,2 | nd | 15,6 | 1,2 | 18,3 | 0,6 | 12,0 | 4,1 | 19,7 | 1,3 |
| Actinidol 1 | 5,6 | nd | 35,0 | Nd | 54,0 | nd | 34,5 | nd | 19,9 | nd |
| Actinidol 2 | 4,9 | 6,7 | 53,2 | 24,8 | 80,0 | 12,4 | 43,9 | 15,0 | nd | 6,6 |

Quadro 5.12 - Compostos obtidos por hidrólise química das agliconas geradas por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos de Trincadeira e Roupeiro nas diferentes sub-regiões – Ensaio2

| ROUPEIRO | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|------|------------|------|-------|---------|------|-----------|------|------------|------|
| Compostos ($\mu\text{g/L}$) | Evora | | Portalegre | | Borba | Redondo | | Reguengos | | Vidigueira | |
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Vitispiranos | 61,3 | 54,2 | 52,3 | 24,0 | 100,1 | 109,9 | 8,0 | 96,7 | 15,0 | 39,5 | 12,8 |
| Riesling acetal | 29,5 | 40,5 | 26,8 | 12,7 | 94,6 | 44,3 | 11,8 | 61,2 | 9,0 | 24,1 | 16,0 |
| TDN | 39,9 | 36,1 | 11,1 | 10,4 | 54,8 | 92,5 | 3,7 | 75,7 | 3,6 | 18,3 | 9,6 |
| β -damascenona | 5,5 | 3,6 | 8,1 | 3,2 | 11,0 | 19,3 | 3,1 | 3,2 | 1,8 | 3,9 | 1,9 |
| Actinidol 1 | 7,4 | nd | 40,4 | 10,1 | 53,5 | 50,0 | 9,9 | 17,5 | 8,4 | 10,6 | 10,3 |
| Actinidol 2 | 11,1 | 16,6 | 51,6 | 9,5 | 65,8 | Nd | 8,7 | 25,0 | 6,0 | 14,5 | 9,6 |

| TRINCADEIRA | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|------|------------|------|-------|------|---------|------|-----------|------|-------|
| Compostos ($\mu\text{g/L}$) | Évora | | Portalegre | | Borba | | Redondo | | Reguengos | | Vidig |
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1977 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 |
| Vitispiranos | 9,9 | 3,7 | 40,6 | 5,1 | 86,9 | 16,3 | 90,3 | 2,6 | 19,0 | 9,0 | 25,1 |
| Riesling acetal | 6,8 | 4,4 | 10,9 | 8,7 | 47,8 | 9,5 | 57,3 | 8,6 | 11,5 | 7,2 | 17,8 |
| TDN | 4,9 | 1,5 | 7,3 | 1,1 | 13,0 | 3,4 | 19,8 | 2,0 | 4,0 | 2,4 | 14,6 |
| β -damascenona | 5,2 | nd | 10,1 | 1,1 | 12,4 | 1,0 | 30,8 | nd | 7,2 | 1,2 | 9,9 |
| Actinidol 1 | 5,6 | nd | 6,5 | nd | 13,0 | Nd | 30,8 | nd | 6,3 | nd | 15,7 |
| Actinidol 2 | 4,9 | 6,7 | 8,7 | 6,5 | 19,1 | 6,8 | 33,0 | 7,2 | 8,1 | 5,4 | 16,7 |

A observação do quadro 5.12 permite-nos inferir que os vinhos da casta Roupeiro são geralmente ricos em compostos precursores de vitispiranos e Riesling acetal e pobres em β -damascenona. Nos vinhos da casta Trincadeira os compostos precursores isómeros de vitispirano são quantitativamente os mais importantes. Em ambos os casos os vinhos de 1997 apresentaram-se mais ricos nestes compostos do que os vinhos de 1998.

V.3.3. Os compostos de fermentação dos vinhos

Os compostos de fermentação dos vinhos podem ser divididos em compostos maioritários e compostos minoritários consoante as suas concentrações sejam da ordem dos mg/L ou das $\mu\text{g/L}$. Os compostos formados durante a fermentação alcoólica não são responsáveis por uma tipicidade varietal particular, porém a sua formação depende das características iniciais dos mostos que podem variar consoante a origem das uvas (Dirninger *et al.*, 1998).

Os álcoois superiores, cujos valores encontrados se apresentam nos quadros 5.13 e 5.14, são compostos de fermentação maioritários.

A observação dos valores do quadro 5.13 permite-nos afirmar que os álcoois isoamílicos são os mais abundantes, quer nas castas brancas quer nas castas tintas. A grande diferença entre estas castas é o facto de nos vinhos brancos não se ter quantificado o lactato de etilo, que é um produto da fermentação malolática. Maicas *et al.* (1999) em condições controladas de fermentação malolática encontraram valores deste composto da ordem do 60 mg/L, mas

Valada e Laurent (1992) encontraram teores de lactato de etilo da ordem dos 190 mg/L. Nos vinhos em estudo os valores situaram-se entre os 39 e os 168 mg/L.

Quadro 5.13 – Os álcoois superiores dos vinhos das diferentes castas brancas e tintas em Évora – Ensaio 1

| CASTAS BRANCAS | | | | | | | | | | |
|---------------------|----------|--------|-----------|--------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Compostos (mg/L) | Roupeiro | | Antão Vaz | | Rabo de Ovelha | | Perrum | | Arinto | |
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Acetato de etilo | 41,71 | 65,86 | 41,61 | 58,57 | 41,56 | 61,03 | 39,45 | 46,61 | 27,27 | 39,53 |
| Propanol | 19,07 | 27,06 | 25,45 | 45,90 | 32,90 | 22,93 | 28,96 | 25,14 | 25,31 | 26,84 |
| Isobutanol | 25,75 | 15,46 | 10,82 | 14,99 | 13,70 | 18,35 | 15,50 | 18,97 | 13,76 | 14,87 |
| Isoamílicos | 172,41 | 123,01 | 119,15 | 149,94 | 135,87 | 119,34 | 131,86 | 134,15 | 123,1 | 132,47 |

| CASTAS TINTAS | | | | | | | | | | |
|---------------------|-------------|--------|--------|--------|--------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| Compostos (mg/L) | Trincadeira | | Moreto | | Tinta Caiada | | Aragonez | | Castelão | |
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Acetato de etilo | 36,34 | 54,50 | 47,54 | 123,58 | 49,11 | 141,16 | 55,01 | 216,54 | 37,95 | 79,49 |
| Propanol | 22,30 | 25,19 | 30,92 | 20,49 | 25,73 | 25,22 | 27,87 | 43,89 | 20,23 | 20,98 |
| Isobutanol | 47,55 | 46,44 | 33,79 | 68,87 | 38,73 | 40,36 | 45,63 | 35,74 | 54,45 | 54,90 |
| Lactato de etilo | 136,81 | 55,92 | 108,11 | 40,94 | 152,16 | 96,96 | 108,49 | 39,18 | 149,96 | 44,83 |
| Isoamílicos | 333,88 | 249,51 | 150,35 | 340,38 | 219,60 | 252,44 | 269,59 | 204,01 | 338,69 | 309,43 |

Quadro 5.14 – Os álcoois superiores dos vinhos de Trincadeira e Roupeiro nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| ROUPEIRO | | | | | | | | | | | |
|---------------------|--------|--------|------------|--------|--------|---------|--------|-----------|--------|------------|--------|
| Compostos (mg/L) | Évora | | Portalegre | | Borba | Redondo | | Reguengos | | Vidigueira | |
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Acetato de etilo | 41,71 | 65,86 | 37,16 | 67,64 | 42,62 | 47,59 | 53,67 | 42,40 | 36,14 | 53,49 | 64,81 |
| Propanol | 19,07 | 27,06 | 14,46 | 31,89 | 18,07 | 22,82 | 39,05 | 14,11 | 18,38 | 33,15 | 32,18 |
| Isobutanol | 25,75 | 15,46 | 20,97 | 18,13 | 16,62 | 19,39 | 15,60 | 23,00 | 23,30 | 13,15 | 15,22 |
| Isoamílicos | 172,41 | 123,01 | 183,68 | 126,83 | 134,25 | 140,29 | 124,51 | 164,74 | 144,42 | 159,86 | 129,45 |

| TRINCADEIRA | | | | | | | | | | | |
|---------------------|--------|--------|------------|--------|--------|--------|---------|--------|-----------|--------|--------|
| Compostos (mg/L) | Évora | | Portalegre | | Borba | | Redondo | | Reguengos | | Vidig. |
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1977 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 |
| Acetato de etilo | 36,34 | 54,50 | 58,11 | 58,31 | 45,99 | 80,50 | 47,84 | 55,87 | 59,18 | 51,87 | 85,84 |
| Propanol | 22,30 | 25,19 | 21,41 | 34,15 | 15,33 | 19,05 | 16,59 | 20,84 | 19,53 | 27,93 | 32,59 |
| Isobutanol | 47,55 | 46,44 | 47,20 | 38,06 | 65,77 | 73,37 | 64,36 | 77,27 | 52,41 | 53,33 | 64,55 |
| Lactato de etilo | 136,81 | 55,92 | 122,32 | 57,47 | 113,11 | 51,26 | 115,08 | 45,57 | 117,13 | 47,81 | 168,85 |
| Isoamílicos | 333,88 | 249,51 | 290,70 | 205,98 | 407,90 | 400,59 | 324,77 | 379,33 | 330,28 | 310,81 | 176,81 |

Os teores totais de álcoois superiores nos vinhos estudados variam entre 0,19 e 0,26 g/L nos vinhos brancos e 0,37 e 0,65 g/L nos vinhos tintos. Em concentrações inferiores a 0,30 g/L os álcoois superiores contribuem favoravelmente para a complexidade aromática dos vinhos, mas a partir dos 0,40 g/L os álcoois superiores são vistos como um factor negativo de

qualidade (Mateo *et al.*, 2001). Excepto o vinho da casta Moreto em 1997 todos os vinhos excedem este valor. Os valores encontrados para os diferentes álcoois superiores estão de acordo com os encontrados por outros autores. Em vinhos brancos da casta Airén foram encontrados teores destes compostos da mesma ordem de grandeza (Ubeda Irazo *et al.*, 2000) em vinhos obtidos com diferentes leveduras.

O facto de, regra geral, os vinhos tintos terem teores mais elevados de isobutanol e dos álcoois isoamílicos não é de estranhar, uma vez que estes compostos aparecem em maior concentração quando os mostos fermentam com as películas, porque o teor em sólidos é maior e a cinética de fermentação é mais rápida (Fischer *et al.*, 2000).

Nos quadros 5.15 a 5.19 encontram-se os valores obtidos para os compostos minoritários de fermentação.

Os álcoois superiores acima indicados, juntamente com os dois ésteres, acetato de etilo e lactato de etilo, e o 2-feniletanol são os compostos quantitativamente mais importantes de entre todos os aromas fermentativos (Cordonnier, 1987). Os ésteres e os álcoois são os compostos quantitativamente mais importantes na fracção aromática proveniente da fermentação.

Observando os valores encontrados para os compostos de fermentação dos diferentes vinhos tintos em estudo (quadros 5.15 e 5.17) verificamos que em relação aos ésteres indicados, o decanoato de etilo, o lactato de isoamilo e o piruvato de etilo só foram detectados em alguns vinhos. O etil-4-OH-butilato e o succinato de dietilo são os compostos mais abundantes. De entre os compostos de características ácidas o mais abundante é sempre o ácido monoetil succínico. Os ácidos isovalérico, hexanoíco e octanoíco apresentam teores mais elevados que os restantes compostos. Dos fenóis voláteis, apenas o 4-vinil-guaicol foi algumas vezes detectado e quando o foi apresentou sempre valores baixos. A acetoina e a γ -butirolactona apresentam também valores elevados.

Em relação aos vinhos brancos, e observando os valores apresentados nos quadros 5.16 e 5.18 verificamos que em relação aos ésteres os mais abundantes são o acetato de isoamilo e o etil-4-OH-butilato. Os teores em ésteres destes vinhos são inferiores aos encontrados para os vinhos tintos. O mesmo acontece com os compostos de carácter ácido, onde o ácido monoetil succínico tem uma menor expressão. Quantitativamente relevantes aparecem os ácidos octanoíco, hexanoíco e decanoíco. O 4-vinil-guaicol apresenta, em termos médios valores mais elevados nos vinhos brancos que nos vinhos tintos, acontecendo o inverso com a acetoina e a γ -butirolactona.

Os valores por nós encontrados para os compostos de fermentação apresentados estão de acordo com os encontrados por outros autores. Di Stefano (1996/7), com a mesma metodologia, descreve os compostos responsáveis pelo aroma do vinho Barolo e apresenta valores da mesma ordem de grandeza que os nossos à excepção dos valores de lactona e acetoina que são bastante mais elevados.

Quadro 5.15 – Compostos minoritários de fermentação dos vinhos das diferentes castas tintas em Évora –

Ensaio 1

| Compostos (mg/L) | Trincadeira | | Moreto | | Tinta Caiada | | Aragonez | | Castelão | |
|-----------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| <u>ÁLCOOIS</u> | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 0,95 | 1,05 | 1,06 | 1,08 | 1,00 | 0,76 | 1,77 | 1,55 | 1,35 | 0,93 |
| cis-3-hexenol | 0,01 | 0,20 | 0,03 | 0,08 | 0,02 | 0,14 | 0,02 | 0,17 | 0,02 | 0,07 |
| Butanol | 0,68 | 0,70 | 0,54 | 0,30 | 0,70 | 0,71 | 0,66 | 0,57 | 0,71 | 0,55 |
| Álcool benzílico | 0,76 | 0,51 | 0,49 | 0,19 | 2,25 | 0,40 | 0,90 | 0,25 | 1,23 | 0,60 |
| 2-feniletanol | 115,87 | 53,72 | 27,44 | 69,93 | 57,09 | 53,22 | 90,41 | 31,31 | 99,24 | 101,68 |
| 4-CH ₃ -pentanol | 0,09 | 0,07 | 0,05 | 0,14 | 0,07 | 0,08 | 0,09 | 0,05 | 0,12 | 0,08 |
| Total | 118,36 | 56,25 | 29,61 | 71,72 | 61,13 | 55,31 | 93,85 | 33,90 | 102,67 | 103,91 |
| <u>ÉSTERES</u> | | | | | | | | | | |
| Acetato de isoamilo | 0,49 | 0,41 | 0,17 | 0,44 | 0,68 | 0,24 | 1,03 | 0,24 | 0,82 | 0,62 |
| Acetato de hexilo | 0,01 | 0,04 | 0,02 | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Acetato de 2-fenil etilo | 0,20 | 0,20 | 0,02 | 0,21 | 0,09 | 0,17 | 0,16 | 0,14 | 0,17 | 0,29 |
| Hexanoato de etilo | 0,08 | 0,10 | 0,10 | 0,09 | 0,09 | 0,12 | 0,11 | 0,01 | 0,09 | 0,18 |
| Octanoato de etilo | 0,03 | 0,07 | 0,07 | 0,03 | 0,03 | 0,08 | 0,06 | 0,08 | 0,03 | 0,10 |
| Decanoato de etilo | 0,01 | 0,01 | nd | nd | nd | 0,01 | nd | nd | nd | 0,01 |
| Lactato de isoamilo | 0,88 | nd | 0,05 | nd | 0,06 | nd | 0,06 | nd | 0,10 | nd |
| Succinato de dietilo | 2,02 | 6,94 | 2,82 | 2,71 | 2,05 | 8,01 | 2,08 | 3,92 | 1,84 | 4,25 |
| Piruvato de etilo | 0,09 | nd | 0,01 | nd | 0,04 | nd | 0,02 | nd | 0,02 | nd |
| Etil-3-OH butirato | 0,44 | 0,21 | 0,27 | 0,25 | 0,36 | 0,24 | 0,55 | 0,26 | 0,42 | 0,25 |
| Etil-4-OH butirato | 4,44 | 4,39 | 1,47 | 3,04 | 2,47 | 3,09 | 5,37 | 2,89 | 3,27 | 4,79 |
| Dietil malato | 0,20 | 0,12 | 0,11 | 0,08 | 0,13 | 0,10 | 0,13 | 0,06 | 0,12 | 0,11 |
| Monoetil-2-OH glutarato | 1,13 | 0,38 | 0,39 | 0,18 | 1,19 | 0,36 | 0,66 | 0,10 | 0,80 | 0,28 |
| Dietil-2-OH glutarato | 0,76 | 0,16 | 0,27 | 0,07 | 0,54 | 0,11 | 0,45 | 0,05 | 0,54 | 0,06 |
| Total | 10,78 | 13,03 | 5,77 | 7,15 | 7,76 | 12,55 | 10,7 | 7,77 | 8,24 | 10,96 |
| <u>ÁCIDOS</u> | | | | | | | | | | |
| Butírico | 0,33 | 0,13 | 0,05 | 0,11 | 0,15 | 0,19 | 0,14 | 0,17 | 0,11 | 0,08 |
| Isobutírico | 0,28 | 0,37 | 0,26 | 0,38 | 0,30 | 0,40 | 0,32 | 0,32 | 0,38 | 0,70 |
| Isovalérico | 1,65 | 0,62 | 0,61 | 0,61 | 1,26 | 0,77 | 1,39 | 0,51 | 1,48 | 1,01 |
| Hexanoico | 1,41 | 1,10 | 1,44 | 1,55 | 1,08 | 1,60 | 1,47 | 1,73 | 1,26 | 2,22 |
| Octanoico | 1,82 | 0,79 | 1,45 | 1,35 | 1,06 | 1,06 | 1,57 | 1,46 | 1,26 | 1,59 |
| Decanoico | 0,25 | 0,05 | 0,06 | 0,14 | 0,09 | 0,03 | 0,13 | 0,02 | 0,11 | 0,02 |
| 9-dodecanoico | 0,08 | 0,03 | 0,04 | 0,06 | 0,01 | 0,04 | 0,03 | 0,01 | 0,06 | 0,03 |
| Monoetil succínico | 49,48 | 41,74 | 24,89 | 30,20 | 40,38 | 47,71 | 43,59 | 24,82 | 37,76 | 36,94 |
| Total | 55,30 | 44,83 | 28,80 | 34,40 | 44,33 | 51,80 | 48,64 | 29,04 | 42,42 | 42,59 |
| <u>FENÓIS</u> | | | | | | | | | | |
| 4-vinil guaiacol | nd | 0,01 | 0,07 | nd | nd | 0,01 | nd | nd | nd | 0,01 |
| <u>LACTONAS</u> | | | | | | | | | | |
| γ-butirolactona | 3,62 | 2,97 | 1,95 | 1,67 | 3,81 | 3,40 | 3,58 | 1,07 | 3,50 | 2,23 |
| <u>ALDEÍDOS</u> | | | | | | | | | | |
| Acetoína | 2,72 | 6,58 | 3,31 | 7,85 | 6,62 | 6,91 | 4,01 | 7,24 | 7,24 | 6,84 |

Quadro 5.16 – Compostos minoritários de fermentação dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora –

| Compostos (mg/L) | Ensaio 1 | | | | | | | | | |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | Roupeiro | | Antão Vaz | | Rabo de Ovelha | | Perrum | | Arinto | |
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| ÁLCOOIS | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 0,74 | 0,56 | 1,13 | 0,61 | 1,11 | 0,81 | 0,73 | 0,87 | 0,46 | 0,67 |
| cis-3-hexenol | 0,04 | 0,20 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,03 | 0,04 | 0,01 | 0,01 |
| Butanol | 0,05 | 0,27 | 0,08 | 0,25 | 0,07 | 0,20 | 0,10 | 0,14 | 0,29 | 0,29 |
| Álcool benzílico | 0,14 | 0,10 | 0,29 | 0,06 | 0,19 | 0,02 | 0,21 | 0,06 | 0,16 | 0,2 |
| 2-feniletanol | 28,66 | 14,56 | 20,42 | 24,91 | 67,27 | 18,05 | 30,92 | 16,93 | 49,11 | 38,03 |
| 4-CH ₃ -pentanol | 0,09 | 0,04 | 0,06 | 0,09 | 0,07 | 0,03 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | 0,10 |
| Total | 29,72 | 15,73 | 22,01 | 25,95 | 68,74 | 19,17 | 32,07 | 18,12 | 50,09 | 39,30 |
| ÉSTERES | | | | | | | | | | |
| Acetato de isoamilo | 2,28 | 4,02 | 3,79 | 4,49 | 3,65 | 3,33 | 2,78 | 2,57 | 2,73 | 2,20 |
| Acetato de hexilo | 0,07 | 0,06 | 0,20 | 0,05 | 0,16 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | 0,05 | 0,03 |
| Acetato de 2-fenil etilo | 0,18 | 1,44 | 0,27 | 0,73 | 0,76 | 0,57 | 0,18 | 0,29 | 0,34 | 0,43 |
| Hexanoato de etilo | 0,43 | 0,47 | 0,64 | 0,50 | 0,66 | 0,41 | 0,76 | 0,96 | 0,72 | 0,59 |
| Octanoato de etilo | 0,17 | 0,24 | 0,22 | 0,32 | 0,20 | 0,25 | 0,15 | 0,20 | 0,19 | 0,31 |
| Decanoato de etilo | 0,04 | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,04 | 0,01 |
| Lactato de isoamilo | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 0,01 | nd | nd |
| Succinato de dietilo | 0,16 | 0,07 | 0,13 | 0,13 | 0,12 | 0,07 | nd | 0,20 | 0,12 | 0,22 |
| Piruvato de etilo | 0,04 | 0,08 | 0,03 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,04 | 0,06 | 0,06 | 0,05 |
| Etil-3-OH butirato | 0,18 | 0,13 | 0,14 | 0,13 | 0,14 | 0,07 | 0,21 | 0,08 | 0,08 | 0,06 |
| Etil-4-OH butirato | 2,03 | 1,28 | 0,93 | 1,13 | 1,43 | 0,83 | 1,25 | 0,66 | 1,37 | 0,66 |
| Dietil malato | 0,07 | 1,05 | 0,07 | 0,01 | 0,12 | 0,11 | 0,06 | 0,04 | 0,05 | 0,22 |
| Monoetil-2-OH glutarato | 0,42 | 0,12 | 0,40 | 0,09 | 1,04 | 0,20 | 1,40 | 0,31 | 1,78 | 0,44 |
| Dietil-2-OH glutarato | 0,06 | 0,11 | 0,01 | nd | 0,03 | nd | 0,07 | 0,07 | 0,19 | 0,12 |
| Total | 6,13 | 9,08 | 6,88 | 7,65 | 8,42 | 5,99 | 7,00 | 5,52 | 7,72 | 5,34 |
| ÁCIDOS | | | | | | | | | | |
| Butírico | 0,12 | 0,40 | 0,04 | 0,38 | 0,04 | 0,35 | 0,08 | 0,40 | 0,03 | 0,40 |
| Isobutírico | 0,08 | 0,13 | 0,07 | 0,08 | 0,09 | 0,15 | 0,09 | 0,07 | 0,07 | 0,10 |
| Isovalérico | 0,26 | 0,23 | 0,20 | 0,10 | 0,23 | 0,21 | 0,28 | 0,16 | 0,25 | 0,25 |
| Hexanoico | 3,59 | 6,12 | 6,00 | 6,43 | 6,44 | 5,89 | 7,25 | 6,48 | 6,96 | 7,86 |
| Octanoico | 5,92 | 7,29 | 9,47 | 7,07 | 9,23 | 7,61 | 9,91 | 3,49 | 9,10 | 9,29 |
| Decanoico | 1,14 | 0,35 | 1,33 | 0,17 | 1,46 | 0,27 | 1,60 | 0,10 | 1,32 | 0,24 |
| 9-dodecanoico | 0,30 | 0,10 | 0,72 | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,78 | 0,01 | 0,07 | nd |
| Monoetil succínico | 3,39 | 1,18 | 2,91 | 1,70 | 5,08 | 1,54 | 6,83 | 3,49 | 6,70 | 3,27 |
| Total | 14,80 | 15,80 | 20,74 | 15,96 | 22,59 | 16,05 | 26,82 | 14,20 | 24,50 | 21,41 |
| FENÓIS | | | | | | | | | | |
| 4-vinil guaiacol | 0,07 | 0,10 | 0,16 | nd | 0,20 | 0,01 | 0,15 | nd | 0,15 | nd |
| LACTONAS | | | | | | | | | | |
| γ-butirolactona | 0,94 | 0,56 | 0,70 | 0,52 | 1,09 | 0,72 | 1,82 | 0,71 | 1,08 | 1,27 |
| ALDEÍDOS | | | | | | | | | | |
| Acetoina | 0,04 | 0,62 | 0,08 | 1,14 | 0,10 | 0,66 | 0,16 | 0,86 | 0,12 | 0,12 |

Quadro 5.17 - Compostos minoritários de fermentação dos vinhos da casta Trincadeira das diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| Compostos (mg/L) | Evora | | Portalegre | | Borba | | Redondo | | Reguengos | | Vidig |
|-----------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 |
| <u>ÁLCOOIS</u> | | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 0,95 | 1,05 | 1,33 | 1,09 | 1,22 | 1,37 | 0,79 | 1,16 | 0,80 | 1,26 | 2,75 |
| <i>cis</i> -3-hexenol | 0,01 | 0,20 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,08 | 0,16 | 0,03 | 0,06 | 0,07 |
| Butanol | 0,68 | 0,70 | 0,60 | 0,56 | 0,46 | 0,36 | 0,60 | 0,56 | 0,35 | 0,48 | 0,35 |
| Álcool benzílico | 0,76 | 0,51 | 1,21 | 0,93 | 0,17 | 0,51 | 2,50 | 0,40 | 0,35 | 0,39 | 0,50 |
| 2-feniletanol | 115,87 | 53,72 | 124,89 | 41,58 | 161,51 | 113,70 | 117,57 | 108,64 | 119,82 | 73,08 | 33,86 |
| 4-CH ₃ -pentanol | 0,09 | 0,07 | 0,07 | 0,04 | 0,11 | 0,14 | 0,10 | 0,08 | 0,09 | 0,15 | 0,04 |
| Total | 118,36 | 56,25 | 128,12 | 44,21 | 163,49 | 116,12 | 121,64 | 111,00 | 121,44 | 75,42 | 37,57 |
| <u>ÉSTERES</u> | | | | | | | | | | | |
| Acetato de isoamilo | 0,49 | 0,41 | 1,49 | 0,35 | 0,88 | 0,61 | 0,30 | 0,63 | 0,08 | 0,26 | 0,21 |
| Acetato de hexilo | 0,01 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,06 | nd | 0,02 | 0,01 | 0,04 | nd |
| Acetato de 2-fenil etilo | 0,20 | 0,20 | 1,58 | 0,14 | 0,18 | 0,41 | 0,12 | 0,25 | 0,15 | 0,23 | 0,02 |
| Hexanoato de etilo | 0,08 | 0,10 | 0,09 | 0,11 | 0,12 | 0,13 | 0,06 | 0,07 | 0,04 | 0,11 | 0,07 |
| Octanoato de etilo | 0,03 | 0,07 | 0,02 | 0,06 | 0,04 | 0,06 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,05 | 0,02 |
| Decanoato de etilo | 0,01 | 0,01 | nd | nd | nd | 0,01 | nd | 0,01 | nd | nd | nd |
| Lactato de isoamilo | 0,88 | nd | 0,05 | nd | 0,08 | nd | 0,06 | nd | 0,11 | nd | 0,08 |
| Succinato de dietilo | 2,02 | 6,94 | 1,58 | 5,69 | 1,79 | 6,15 | 1,16 | 3,93 | 2,26 | 3,96 | 0,80 |
| Piruvato de etilo | 0,09 | nd | 0,04 | nd | 0,06 | nd | 0,03 | nd | 0,03 | nd | nd |
| Etil-3-OH butirato | 0,44 | 0,21 | 0,38 | 0,14 | 0,40 | 0,32 | 0,37 | 0,31 | 0,54 | 0,39 | 0,08 |
| Etil-4-OH butirato | 4,44 | 4,39 | 7,60 | 2,72 | 4,57 | 6,38 | 3,61 | 7,21 | 2,63 | 3,73 | 1,78 |
| Dietil malato | 0,20 | 0,12 | 0,16 | 0,07 | 0,14 | 0,14 | 0,21 | 0,18 | 0,19 | 0,08 | 0,15 |
| Monoetil-2-OH glutarato | 1,13 | 0,38 | 1,30 | 0,37 | 0,57 | 0,33 | 0,62 | 0,36 | 1,01 | 0,38 | 0,59 |
| Dietil-2-OH glutarato | 0,76 | 0,16 | 1,16 | 0,14 | 0,59 | 0,09 | 0,68 | 0,07 | 0,74 | 0,08 | 0,24 |
| Total | 10,78 | 13,03 | 15,48 | 9,81 | 9,46 | 14,69 | 7,23 | 13,06 | 7,83 | 9,31 | 4,04 |
| <u>ÁCIDOS</u> | | | | | | | | | | | |
| Butírico | 0,33 | 0,13 | 0,47 | 0,13 | 0,16 | 0,08 | 0,20 | 0,08 | 0,28 | 0,11 | 0,03 |
| Isobutírico | 0,28 | 0,37 | 0,39 | 0,26 | 0,44 | 0,62 | 0,40 | 0,51 | 0,40 | 0,48 | 0,44 |
| Isovalérico | 1,65 | 0,62 | 2,93 | 0,64 | 2,03 | 1,17 | 1,02 | 1,01 | 1,22 | 0,95 | 0,41 |
| Hexanoico | 1,41 | 1,10 | 1,07 | 1,28 | 1,49 | 1,75 | 1,29 | 1,06 | 1,82 | 1,48 | 1,12 |
| Octanoico | 1,82 | 0,79 | 1,09 | 1,04 | 1,69 | 1,39 | 1,97 | 1,15 | 2,94 | 1,16 | 0,91 |
| Decanoico | 0,25 | 0,05 | 0,15 | 0,04 | 0,18 | 0,05 | 0,37 | 0,09 | 0,38 | 0,14 | 0,10 |
| 9-dodecanoico | 0,08 | 0,03 | 0,05 | 0,02 | 0,03 | 0,08 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,10 |
| Monoetil succínico | 49,48 | 41,74 | 83,66 | 38,50 | 41,53 | 60,85 | 43,15 | 58,23 | 36,86 | 24,55 | 20,35 |
| Total | 55,30 | 44,83 | 89,81 | 41,91 | 47,55 | 65,99 | 48,46 | 62,19 | 43,96 | 28,92 | 23,46 |
| <u>FENÓIS</u> | | | | | | | | | | | |
| 4-vinil guaiacol | nd | 0,01 | nd | nd | 0,05 | nd | 0,12 | nd | 0,06 | nd | 0,01 |
| <u>LACTONAS</u> | | | | | | | | | | | |
| γ -butirolactona | 3,62 | 2,97 | 6,60 | 2,61 | 3,03 | 3,27 | 3,93 | 4,00 | 3,17 | 2,70 | 11,51 |
| <u>ALDEÍDOS</u> | | | | | | | | | | | |
| Acetoína | 2,72 | 6,58 | 8,31 | 6,36 | 6,49 | 9,64 | 8,99 | 4,93 | 3,71 | 5,35 | 0,31 |

Quadro 5.18 - Compostos minoritários de fermentação dos vinhos da casta Roupeiro das diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| Compostos (mg/L) | Evora | | Portalegre | | Borba | | Redondo | | Reguengos | | Vidigueira | |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | |
| <u>ÁLCOOIS</u> | | | | | | | | | | | | |
| Hexanol | 0,74 | 0,56 | 0,80 | 0,55 | 1,17 | 0,48 | 0,46 | 0,61 | 0,56 | 0,79 | 0,55 | |
| cis-3-hexenol | 0,04 | 0,20 | 0,09 | 0,10 | 0,15 | 0,04 | 0,17 | 0,04 | 0,20 | 0,05 | 0,19 | |
| Butanol | 0,05 | 0,27 | 0,08 | 0,30 | 0,07 | 0,16 | 0,22 | 0,07 | 0,10 | 0,10 | 0,20 | |
| Álcool benzílico | 0,14 | 0,10 | 0,23 | 0,03 | 0,21 | 0,18 | 0,11 | 0,17 | 0,09 | 0,20 | 0,10 | |
| 2-feniletanol | 28,66 | 14,56 | 61,94 | 17,30 | 24,37 | 23,97 | 18,19 | 32,33 | 28,90 | 16,87 | 28,20 | |
| 4-CH ₃ -pentanol | 0,09 | 0,04 | 0,13 | 0,06 | 0,08 | 0,04 | 0,08 | 0,06 | 0,09 | 0,06 | 0,07 | |
| Total | 29,72 | 15,73 | 63,27 | 18,34 | 26,05 | 24,87 | 19,23 | 33,28 | 29,94 | 18,07 | 29,31 | |
| <u>ÉSTERES</u> | | | | | | | | | | | | |
| Acetato de isoamilo | 2,28 | 4,02 | 2,33 | 4,92 | 4,36 | 2,87 | 3,90 | 2,57 | 3,09 | 3,10 | 3,14 | |
| Acetato de hexilo | 0,07 | 0,06 | 0,07 | 0,05 | 0,15 | 0,08 | 0,06 | 0,07 | 0,06 | 0,10 | 0,03 | |
| Acetato de 2-fenil etilo | 0,18 | 1,44 | 0,30 | 0,50 | 0,23 | 0,15 | 0,78 | 0,21 | 0,57 | 0,16 | 0,68 | |
| Hexanoato de etilo | 0,43 | 0,47 | 0,49 | 0,61 | 0,65 | 0,48 | 0,53 | 0,51 | 0,47 | 0,47 | 0,54 | |
| Octanoato de etilo | 0,17 | 0,24 | 0,15 | 0,35 | 0,24 | 0,19 | 0,27 | 0,19 | 0,21 | 0,23 | 0,22 | |
| Decanoato de etilo | 0,04 | 0,01 | 0,30 | 0,01 | 0,06 | 0,04 | nd | 0,05 | 0,01 | 0,06 | 0,01 | |
| Lactato de isoamilo | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 0,02 | nd | 0,01 | |
| Succinato de dietilo | 0,16 | 0,07 | 0,30 | 0,24 | 0,26 | 0,12 | 0,18 | 0,21 | 0,17 | 0,14 | 0,13 | |
| Piruvato de etilo | 0,04 | 0,08 | 0,05 | 0,07 | 0,07 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,03 | 0,07 | |
| Etil-3-OH butirato | 0,18 | 0,13 | 0,16 | 0,15 | 0,16 | 0,20 | 0,16 | 0,15 | 0,10 | 0,22 | 0,05 | |
| Etil-4-OH butirato | 2,03 | 1,28 | 4,49 | 1,21 | 1,66 | 2,51 | 1,06 | 3,48 | 2,04 | 1,80 | 1,07 | |
| Dietil malato | 0,07 | 1,05 | 0,12 | 0,14 | 0,23 | 0,08 | 0,42 | 0,09 | 0,09 | 0,05 | 0,09 | |
| Monoetil-2-OH glutarato | 0,42 | 0,12 | 0,69 | 0,24 | 0,94 | 0,92 | 0,27 | 0,44 | 0,23 | 0,43 | 0,19 | |
| Dietil-2-OH glutarato | 0,06 | 0,11 | 0,13 | 0,05 | 0,07 | 0,02 | 0,08 | 0,05 | 0,04 | 0,01 | 0,03 | |
| Total | 6,13 | 9,08 | 9,58 | 8,54 | 9,08 | 7,71 | 7,76 | 8,07 | 7,16 | 6,80 | 6,26 | |
| <u>ÁCIDOS</u> | | | | | | | | | | | | |
| Butírico | 0,12 | 0,40 | 0,36 | 0,46 | 0,05 | 0,08 | 0,40 | 0,23 | 0,39 | 0,11 | 0,40 | |
| Isobutírico | 0,08 | 0,13 | 0,24 | 0,09 | 0,12 | 0,14 | 0,11 | 0,16 | 0,12 | 0,09 | 0,09 | |
| Isovalérico | 0,26 | 0,23 | 0,65 | 0,13 | 0,34 | 0,43 | 0,15 | 0,48 | 0,26 | 0,27 | 0,20 | |
| Hexanoico | 3,59 | 6,12 | 4,39 | 7,26 | 7,18 | 4,68 | 6,56 | 4,21 | 6,51 | 3,63 | 7,51 | |
| Octanoico | 5,92 | 7,29 | 7,61 | 7,79 | 12,44 | 7,35 | 6,97 | 7,64 | 8,90 | 6,02 | 9,08 | |
| Decanoico | 1,14 | 0,35 | 1,52 | 0,18 | 2,26 | 1,61 | 0,25 | 1,78 | 0,40 | 1,19 | 0,35 | |
| 9-dodecanoico | 0,30 | 0,10 | 0,36 | 0,03 | 0,17 | 0,19 | 0,05 | 0,16 | 0,02 | 0,07 | 0,02 | |
| Monoetil succinico | 3,39 | 1,18 | 10,93 | 3,11 | 5,32 | 5,69 | 3,30 | 4,41 | 3,89 | 3,00 | 2,18 | |
| Total | 14,80 | 15,80 | 26,06 | 19,05 | 27,88 | 20,17 | 17,79 | 19,07 | 20,49 | 14,38 | 19,83 | |
| <u>FENÓIS</u> | | | | | | | | | | | | |
| 4-vinil guaiaicol | 0,07 | 0,10 | 0,10 | nd | 0,13 | 0,20 | 0,02 | 0,17 | 0,01 | 0,16 | nd | |
| <u>LACTONAS</u> | | | | | | | | | | | | |
| γ-butirolactona | 0,94 | 0,56 | 3,06 | 0,99 | 2,44 | 2,27 | 0,89 | 1,89 | 0,99 | 1,39 | 0,68 | |
| <u>ALDEÍDOS</u> | | | | | | | | | | | | |
| Acetoina | 0,04 | 0,62 | 0,08 | 0,30 | 0,08 | 0,08 | 0,12 | 0,04 | 0,06 | 0,06 | 0,98 | |

Versini *et al.*, (1994) referem para vinhos brancos da Galiza, teores muito semelhantes aos nossos, excepto nos valores elevados de vinil fenóis, e nos elevados teores de dietil malato

que os autores relacionam com a acidez muito elevada dos vinhos. Lema *et al.*, (1996) ao estudarem a influência de diferentes leveduras na produção de compostos de aroma de vinho Albariño, referem teores de diversos compostos da mesma ordem de grandeza daqueles por nós encontrados.

No entanto, o valor por nós encontrado para os teores de 2-feniletanol nos vinhos tintos é muito elevado se comparado com outros vinhos. Este composto tem um odor agradável a rosas e é visto como um aroma agradável em pequenas concentrações (Bertolini *et al.*, 1996), mas estes valores são muito elevados, e coadunam-se mais com uma fermentação na presença de leveduras criotolerantes (Massoutier *et al.*, 1998), o que apenas pode ser justificado por uma contaminação dos mostos durante a fermentação.

Os compostos minoritários de fermentação acima apresentados foram submetidos a uma análise em componentes principais. Nas figuras 5.6 e 5.7 apresentam-se as projecções dos vinhos em análise e das variáveis em estudo no plano definido pelas duas primeiras componentes principais. Embora os valores obtidos para a percentagem de variância existente entre as amostras e explicada pelas duas primeiras componentes principais seja baixa (< 50%), quer no caso dos vinhos brancos quer no caso dos vinhos tintos, podemos verificar que o primeiro eixo separa os vinhos em função do ano. De facto, no caso dos vinhos brancos, todos os vinhos de 1997 se situam na parte negativa do primeiro eixo e todos os vinhos de 1998 se situam na parte positiva do mesmo eixo. No caso dos vinhos tintos a parte negativa do primeiro eixo está mais relacionada com os vinhos de 1998 (excepto o vinho Trincadeira de Redondo) enquanto que na parte positiva se situam os vinhos de 1997 (excepto o Moreto e a Trincadeira da Vidigueira). Esta observação, mais evidenciada nestes gráficos do que nos quadros apresentados resulta dos compostos aromáticos de fermentação não poderem ser encarados como características varietais, como salientam vários autores. Porém estes compostos são considerados dependentes das condições iniciais do mosto a vinificar, e os mostos apresentam-se diferentes nos dois anos em estudo. Os factores tecnológicos que podem afectar a formação destes compostos como o caso das leveduras aplicadas (apenas no caso dos vinhos brancos) foram mantidos idênticos nos dois anos.

Observando a figura 5.6 verifica-se que, a contribuição de cada um dos compostos aromáticos para a projecção dos vinhos em análise no plano definido pelas duas primeiras componentes principais revela-se distinta. Assim, os vinhos brancos de 1997 localizam-se todos na parte negativa do primeiro eixo principalmente devido aos teores do ácido decanoico, do acetato de hexilo, do álcool benzílico, do monoetil-2-hidroxi-glutarato e dos etil 3 e 4 hidroxi-butirato. Para o posicionamento do vinho Roupeiro proveniente de Portalegre, há uma forte contribuição do decanoato de etilo. Já os vinhos de 1998 estão mais associados aos compostos butanol, ácido butírico, octanoato de etilo e acetato de 2-fenil-etilo. A primeira componente principal explica 34,98% da variância entre as amostras, enquanto a segunda componente principal explica apenas 15,04%.

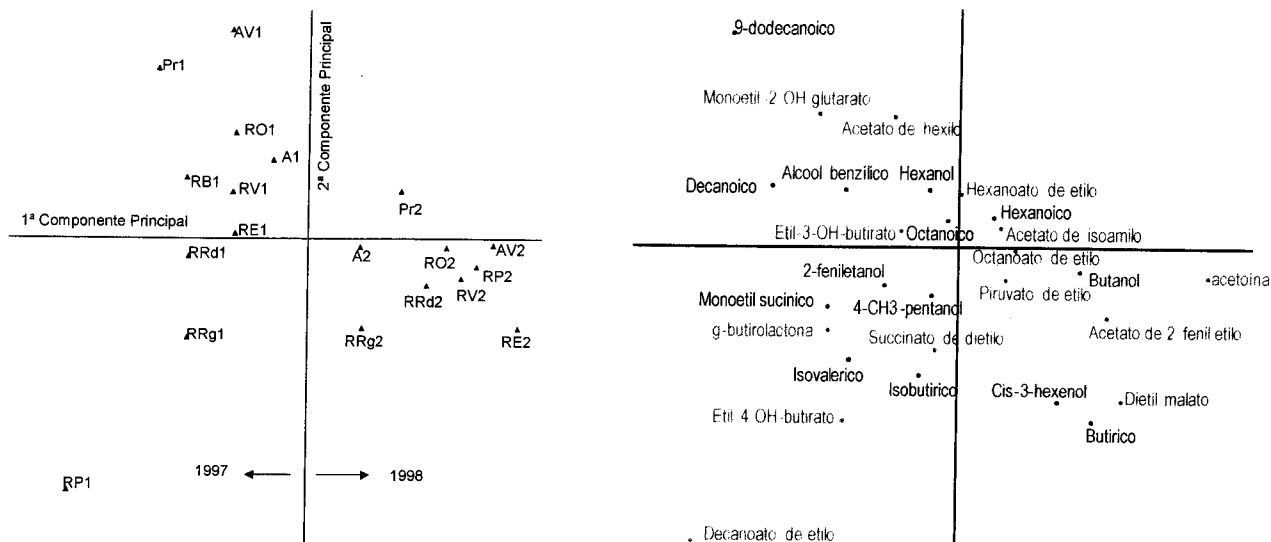


Figura 5.6 – Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos e dos compostos aromáticos de fermentação

Legenda: AV – Antão Vaz; RO – Rabo de Ovelha; Pr – Perrum; A – Arinto; RE – Roupeiro (Évora); RB – Roupeiro (Borba); RP – Roupeiro (Portalegre); RV – Roupeiro da Vidigueira; RRd – Roupeiro (Redondo); RRg – Roupeiro Reguengos. 1 – 1997, 2 – 1998.

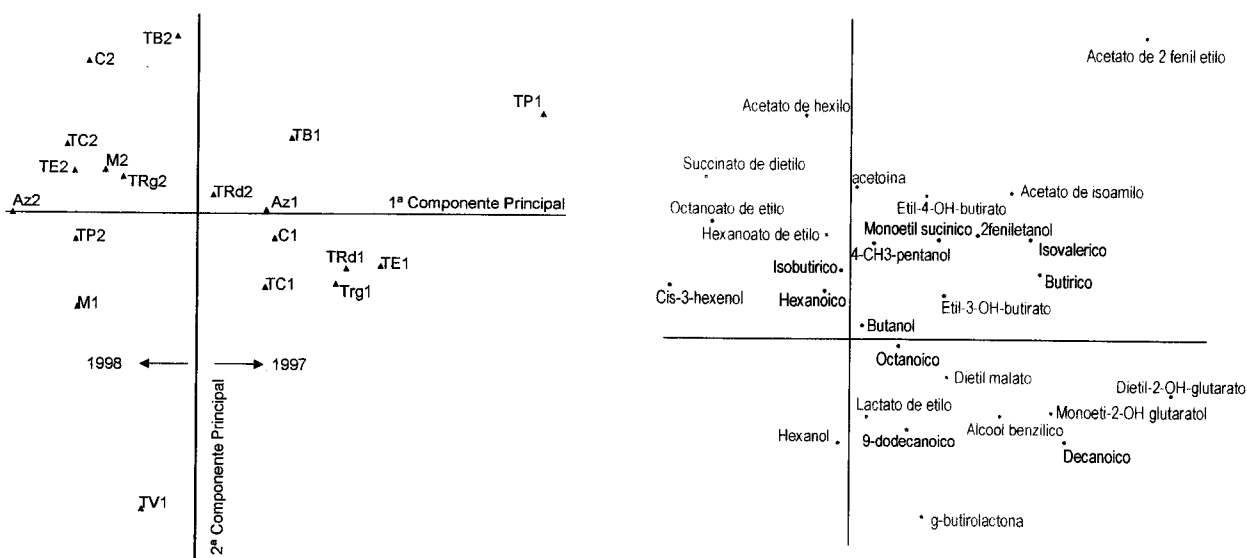


Figura 5.7 – Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos e dos compostos aromáticos de fermentação

Legenda: M – Moreto; TC – Tinta Caiada; C – Castelão; Az – Aragonéz; TE – Trincadeira (Évora); TP – Trincadeira (Portalegre); TB – Trincadeira (Borba); TRg – Trincadeira (Reguengos); TRd – Trincadeira (Redondo); TV – Trincadeira (Vidigueira). 1 – 1997, 2 – 1998.

A figura 5.7 mostra que os vinhos tintos de 1997 que se localizam ao longo da parte positiva do primeiro eixo, devem-no principalmente aos seus teores de acetato de isoamilo, ácido isovalérico, monoetil-2-OH-glutarato e dietil-2-OH glutarato. O vinho Trincadeira de Portalegre encontra-se mais distanciado devido ao acetato de 2-fenil etilo. O octanoato de etilo e o succinato de dietilo são os compostos mais responsáveis pelo posicionamento dos vinhos na parte negativa do primeiro eixo. O vinho Trincadeira da Vidigueira encontra-se particularmente associado aos elevados teores de γ -butirolactona e aos baixos teores de acetoina e acetato de hexilo. A primeira componente principal explica 29,03 % da variância entre as amostras e a segunda componente principal explica mais 18,34 %.

Ao efectuar a análise em componentes principais para os vinhos brancos e tintos conjuntamente, de forma a que o número de amostras em estudo fosse superior ao número de variáveis utilizadas para a separação dos vinhos, obtemos uma clara separação entre os vinhos tintos e brancos pelo segundo eixo e a mesma separação entre os vinhos de 1997 e de 1998 pelo primeiro eixo (anexo 1). Porém optámos pela solução anterior quer por facilidade de visualização quer por ser menos interessante demonstrar as diferenças entre os vinhos brancos e os vinhos tintos do que as diferenças existentes entre os diferentes vinhos brancos e os diferentes vinhos tintos. Pozo-Bayón *et al.* (2001) conseguiram uma clara separação entre vinhos brancos e vinhos rosés, ao estudarem os compostos voláteis de variedades espanholas, e observaram que a maior causa de variação entre as amostras foi a variedade seguida do ano de colheita. No nosso caso, o factor de variação com maior peso foi efectivamente o ano de origem dos vinhos, quer no caso dos vinhos brancos quer no caso dos vinhos tintos. Alvarez *et al.*, (1997) também conseguiram, com base na composição em ésteres, diferenciar vinhos de três denominações de origem de Espanha, ao estudarem vinhos brancos de cinco diferentes denominações de origem.

V.4. Conclusões

O estudo aqui apresentado permite-nos salientar algumas características das castas em estudo e das diferenças entre elas, numa primeira abordagem a este tema, e apesar do reduzido número de amostras em estudo:

1. o estudo dos precursores glicosilados dos compostos dos aromas nas uvas revelou que as películas são, regra geral, mais ricas do que as polpas. Este conhecimento pode ser útil para a obtenção de vinhos com características aromáticas mais ricas, nomeadamente em relação aos vinhos brancos e à utilização de maceração pelicular ou ainda ao uso de enzimas pectolíticas;
2. as uvas das diferentes castas brancas e das diferentes castas tintas apresentaram um perfil diferente em compostos glicosilados precursores do aroma. Nas uvas brancas os compostos terpénicos e benzenóicos são os mais abundantes e os norisoprenoides os que aparecem em menor quantidade, sendo as películas mais

ricas que as polpas. Nas uvas das castas tintas os compostos benzenóicos são os mais abundantes, seguidos dos norisoprenoides e dos terpénicos, verificando-se também que as películas são mais ricas do que as polpas. Em qualquer dos casos, dos compostos benzenóicos, o álcool benzílico e o 2-fenil-etanol são os mais abundantes;

3. as uvas da casta Roupeiro e da casta Trincadeira provenientes de diferentes condicionalismos edafo-climáticos apresentam perfis semelhantes mas quantitativamente diferentes. Nas uvas da casta Trincadeira verifica-se que os valores encontrados da forma *cis* do 3-hexenol são sempre mais elevadas que as formas *trans*, a forma *trans* do óxido furânico do linalol é mais abundante que a forma *cis* do mesmo óxido, a forma *cis* do 8-hidroxi-linalol também aparece com valores superiores aos da forma *trans* e o álcool omovanílico aparece sempre em quantidades superiores ao álcool dihidroconiferílico. Nas uvas desta casta não foi detectado o linalol. Nas uvas da casta Roupeiro o diol 1 apresenta valores mais elevados que o endiol, a forma *cis* do 8-hidroxi-linalol é sempre mais abundante que a forma *trans*, o hidroxigeraniol apresenta teores mais elevados que o geraniol e o álcool omovanílico é sempre mais abundante que o álcool dihidroconiferílico. Em relação aos compostos obtidos por hidrólise química dos precursores glicosilados dos norisoprenoides obtidos por hidrólise enzimática estas duas castas apresentam-se diferentes, tendo a casta Roupeiro valores mais elevados dos precursores dos dois isómeros de vitispirano e a casta Trincadeira valores mais elevados dos precursores dos isómeros de actinidol;
4. nos vinhos das diferentes castas tintas, o estudo dos precursores glicosilados dos compostos do aroma revelou que o conjunto de compostos quantitativamente mais importantes são os compostos benzenóicos, seguindo-se os compostos norisoprenoides que apresentam sempre valores superiores aos compostos terpénicos e aos compostos em C₆. Nos vinhos das diferentes castas brancas os compostos quantitativamente mais importantes são os compostos benzenóicos, seguidos dos compostos terpénicos e dos norisoprenoides. Quer para os vinhos brancos quer para os vinhos tintos, o perfil quantitativo é idêntico ao das uvas;
5. os vinhos das castas Roupeiro e Trincadeira apresentaram características semelhantes independentemente da origem ou do ano de colheita. Os vinhos da casta Roupeiro caracterizam-se por apresentarem os rácios entre as formas *trans* e *cis* do óxido pirânico de linalol e as formas *trans* e *cis* do 8-hidroxi-linalol sempre inferiores a 1, os rácios entre as formas *trans* e *cis* dos óxidos furânicos do linalol, a 3-OH- β -damascona e o 3-oxo- α -ionol, o linalol e o α -terpineol, o linalol e o geraniol e finalmente o rácio entre a soma das formas *cis* e *trans* do 8-OH-linalol e o p-mentene-1-ene-7,8 diol maiores que a unidade. Os vinhos da casta Trincadeira

caracterizam-se por apresentarem os rácios entre as formas *trans* e *cis* dos óxidos pirânicos do linalol e entre as formas *trans* e *cis* dos óxidos furânicos do linalol maiores que a unidade, os rácios entre a forma *trans* e *cis* do 8-hidroxi-linalol e entre a 3-OH- β -damascona e o 3-oxo- α -ionol inferiores a 1, o rácio entre a soma das formas *cis* e *trans* do 8-hidroxi-linalol e o p-mentene-1-ene-7,8 diol superior à unidade. Apesar das semelhanças que os vinhos apresentam, existem diferenças quantitativas quando comparamos os vinhos das diferentes regiões.

O estudo efectuado para os compostos aromáticos de fermentação não se revelou útil na caracterização varietal dos vinhos, uma vez que não foi possível conseguir uma separação dos vinhos com base na casta que lhes deu origem. Porém permitiu estabelecer diferenças entre vinhos brancos e vinhos tintos e concluir que as condições de fermentação e as características iniciais dos mostos, que se reflectem no factor ano, são mais importantes que o carácter varietal associado à casta.

Esta primeira abordagem ao estudo dos compostos glicosilados precursores dos compostos aromáticos das uvas e dos vinhos de diferentes castas parece permitir afirmar que efectivamente estes compostos são úteis na caracterização varietal, uma vez que tudo indica que cada casta apresente um perfil em compostos terpénicos, norisoprenoides e benzenóicos característico e independente das condições climáticas do ano e das condições agronómicas. Assim, o estudo dos precursores glicosilados dos compostos do aroma das uvas e dos vinhos permite-nos concluir que os metabolitos secundários pertencentes à classe dos terpenos, norisoprenoides e benzenóicos, representam um meio muito útil para se deduzir a origem varietal das uvas e dos vinhos. Os mesmos compostos parecem ser úteis para se avaliar a variabilidade imposta por factores ambientais e culturais.

O trabalho levado a cabo neste capítulo deve ser considerado como uma porta aberta para o estudo da composição aromática de uvas e vinhos de castas tradicionais do Alentejo, estudo esse, que de forma alguma, se pode considerar esgotado, uma vez que para se efectuar a caracterização varietal de castas com base nos precursores glicosilados dos compostos responsáveis pelo aroma, é necessário um número de amostras superior ao aqui existente.

V.5. Bibliografia

- Alvarez, I.; Casp, I.; Zunica, L.; Aleixandre, J. L.; Garcia, M. J. (1997). Application of the multidimensional analysis to the differentiation of spanish white wines. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **31** (2): 99-101
- Baumes, R.; Wirth, J.; Bureau, S.; Gunata, Y. Z.; Razungles, A. (2002). Biogeneration of C13-norisoprenoid compounds: experiments supportive for an apo-carotenoid pathway in grapevines. *Analytica Chimica Acta* **458**: 3-14

- Bertolini, L.; Zambonelli, C.; Giudici, P.; Castellari, L. (1996). Higher alcohol production by cryotolerant *Saccharomyces* strains. *Am. J. Enol. Vitic.* **47** (3): 343-345
- Bertuccioli, M.; Clementi, S.; Giulietti, D. (1984). Relazione fra dati sensoriali ed analitici dei vini. *Vini d'Italia* **3**: 27-36
- Boidron, J. N.; Chatonnet, P.; Pons, M. (1988). Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. *Connaissance Vigne Vin* **22** (4): 275-294
- Bosso, A. (1996). Influence of increasing ammonia nitrogen supplements to musts on fermentative volatiles and olfactory characters of some white wines. *Riv. Vitic. Enol.* (3): 3-28
- Cabaroglu, T.; Canbas, A.; Bayonove, C.; Lepoutre, J. P.; Gunata, Z. (1997). Aroma composition of a white wine of *Vitis vinifera* L. cv. emir as affected by skin contact. *Journal of Food Science* **62** (4): 680-683
- Castino, M. (1988) Connaissance de la composition du raisin et du vin: passage au vin des substances non transformées par la fermentation. Apparition dans les vins des substances nées lors de la vinification. *BULL.O.I.V.* **61**: 269-286
- Cerdán, T. G.; Mozaz, S. R.; Azpilicueta, C. A. (2002). Volatile composition of aged wine in used barrels of French oak and of American oak. *Food Research International* **35**: 603-610
- Chatonnet, P.; Dubourdieu, D.; Boidron, J.N. (1995). The influence of *Brettanomyces/Dekkera* sp. Yeasts and lactic acid bacteria on the ethylphenol content of red wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **46** (4): 463-468
- Cordonnier, R. (1987). Le méthanol et ses origines dans le vin. *Progrès Agricole et Viticole* **104** (13 - 14): 315-318
- Cordonnier, R. e Bayonove, C. (1978). "Les composantes variétales et préfermentaires de l'arôme des vins,". Association des Ingénieurs et Techniciens de la Parfumerie, Grasse, p79-90
- Cordonnier, R. e Bayonove, C. (1981). Étude de la phase préfermentaire de la vinification: extraction et formation de certains composés de l'arôme, cas des terpènes, des aldéhydes et des alcools en C₆. *Connaissance Vigne Vin* **15** (4): 269-286
- Delfini, C.; Cocito, C.; Bonino, M. (1999). A review: Biochemical and molecular mechanisms in *Saccharomyces cerevisiae* that are involved in the formation of some volatile compounds in wines. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **33** (4): 195-211
- Di Stefano, R. (1985). Presenza di caratteri organolettici favorevoli in vini bianchi lungamente invecchiati. Indagine sui composti volatili e su alcuni parametri chimici e fisici de Riesling prodotti in Germania. *Riv Vitic. Enol.* (4): 228-241
- Di Stefano, R. (1996a). Chemical methods in varietal characterization. *Riv. Vitic. Enol.* (1): 51-56

- Di Stefano, R. (1996b). Composti volatili prodotti dai lieviti. In "Gli Aromi in enologia: il punto sulle nuove conoscenze d'indirizzo applicativo", pp. 1-12, Milano.
- Di Stefano, R. (1996c). Metodi chimici nella caratterizzazione varietale. Valutazioni attraverso lo studio dei composti volatili liberi e legati. *Annali dell'Istituto Sperimentale per l'Enologia Asti*, Vol XXVII: 33-49
- Di Stefano, R. (1996/7). Composti fenolici e volatili del Barolo. *Annali dell'Istituto Sperimentale per l'Enologia Asti*, Vol XXVII: 91-103
- Di Stefano, R.; Borsa, D.; Maggiorotto, G.; Corino, L. (1995). Trepeni e polifenoli di uve aromatiche a frutto colorato prodotte in piemonte. *L'Enotecnico*, **4**: 75-85
- Di Stefano, R.; Bottero, S.; Pigella, R.; Borsa, D. (1996). Precursori d'aroma glicosilati presenti nelle uve di alcuni biotipi di "Sangiovese". In "Giornata di Studio sul Sangiovese", Arezzo.
- Di Stefano, R.; Bottero, S.; Pigella, R.; Borsa, D.; Bezzo, G.; Corino, L. (1998). Precursori d'aroma glicosilati presenti nelle uve di alcune cultivar a frutto colorato. *L'Enotecnico*, (3): 63-74
- Di Stefano, R. e Ciolfi, G. (1982). Transformazione delle aldeide e degli alcoli C6 ad opera dei lieviti nel corso del processo fermentativo. *Riv. Vitic. Enol.* (35): 431-435
- Dirninger, N.; Didier, D.; Christophe, S.; Vicent, D.; Christian, A.; Alex, S. (1998). Qualité des vins et terroirs: incidence du milieu naturel sur l'expression aromatique du Gewurztraminer. *Sciences des Aliments*, **18**: 193-209
- Dubois, P. (1994). Les arômes des vins et leurs défauts. *R. F. OE.*, 145, Mars-Abril: 27-40.
- Dugelay, I.; Baumes, R.; Gunata, Z.; Razungles, A.; Bayonove, C. (1995). Evolution de l'arôme au cours de la conservation du vin: formation de 4-(1-éthoxyéthyl)-phénol et 4-(1-éthoxyéthyl)-guaiaicol. *Sciences des Aliments* **15**: 423-433
- Edwards, C. G.; Beelman, R. B.; Bartley, C. E.; McConnell, A. L. (1990). Production of decanoic acid and other volatile compounds and the growth of yeast and malolactic bacteria during vinification. *Am. J. Enol. Vitic.* **41** (1): 41-56
- Escudero, A.; Asensio, E.; Cacho, J.; Ferreira, V. (2002). Sensory and chemical changes of young white wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odorants. *Food Chemistry* **77**: 325-331
- Fischer, U.; Strasser, M.; Gutzler, K. (2000). Impact of fermentation technology on the phenolic and volatile composition of German red wine. *International Journal of Food Science and Technology* **35**: 81-94
- Fugelsang, K.C.; Osborn, M.M.; Muller, C.J. (1993). *Brettanomyces* and *Dekkeras*- Implications in wine making. *Beer and wine production: analyses, characterization and technological advances*. Ed. Barry H. Gump. ACS Symposium Series 536, American Chemical Society, Washington. cap 7, pp110-129

- Garofalo, A. e Piracci, A. (1994) . Évolution des esters des acides gras pendant la conservation des vins. Constantes d'équilibre et énergies d'activation. *Annali dell'Istituto Sperimentale per l'Enologia Asti*. Vol XXV parte II: 619-641
- Garcia, M. J.; Casp, A.; Aleixandre, J. L. (1994). The influence of the yeast strain and the fermentation temperature on the concentration of some volatile compounds. *Riv. Vitic. Enol.* **4**: 29-37
- Gianotti, S. e Di Stefano, R. (1991). Metodi per la determinazione dei composti volatili de fermentazione. *L'Enotecnico* **27** (10):61-64
- Giodici, P.; Zambonelli, C.; Passarelli, P.; Castellari, L. (1995). Improvement of wine composition with crytolerant saccharomyces strains. *Am. J. Enol. Vitic.* **46** (1): 143-147
- Granata, A. (1994) Esperienze com un nuovo preparato enzimatico ad estrazione aromatica. *Vignevini* **7- 8**: 36-39
- Gunata, Z.; Bittour, S.; Baumes, R.; Sapis, J. C.; Bayonove, C. (1990a). Activités glycosidases en vinification. Perspectives d'exploitation des précurseurs d'arôme du raisin, de nature glycosidique. *R. F. OE.*, 122: 37-41
- Gunata, Z.; Dugelay, I.; Sapis, J. C.; Baumes, R.; Bayonove, C. (1990b). Action des glycosidases exogènes au cours de la vinification: libération de l'arome a partir de précurseurs glycosidiques. *Connaissance de la Vigne et du Vin* **24** (3): 133-144
- Kotseridis, Y.; Baumes, R.; Skouroumounis, G. K. (1999). Quantitative determination of free and hydrolytically liberated β -damascenone in red grapes and wines using a stable isotope dilution assay. *Journal of Chromatography A* **849**: 245-254
- Lambrechts, M.G. e Pretorius, I.S. (2000). Yeast and its importance to wine aroma – a review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **21**: 97-129
- Lavigne, V.; Boidron, J. N.; Duboudieu, D. (1993). Dosage des composés soufrés volatils légers dans les vins par chromatographie en phase gazeuse et photométrie de flamme. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **27** (1): 1-12
- 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
- Lopez, R.; Maznar, M.; Cacho, J.; Ferreira, V. (2002). Determination of minor and trace volatile compounds in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* **966**: 167-177
- López-Tamames, E.; Carro-Mariño, N.; Gunata, Y. Z.; Sapis, C.; Baumes, R.; Bayonove, C. (1997). Potential aroma in several varieties of Spanish grapes. *J. Agric. Food Chem.* **45**: 1729-1735
- Maicas, S.; Gil, J.-V.; Pardo, I.; Ferrer, S. (1999). Improvement of volatile composition of wines by controlled addition of malolactic bacteria. *Food Research International* **32**: 491-496

- Marais, J. (1987). Terpene concentrations and wine quality of *Vitis vinifera* L. cv. Gewurztraminer as affected by grape maturity and cellar practices. *Vitis* **26**: 231-245
- Marais, J. e 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
- Massoutier, C.; Alexandre, H.; Feuillat, M.; Charpentier, C. (1998). Isolation and characterization of cryotolerant saccharomyces strains. *Vitis* **37**: 55-59
- Mateo, J. J.; Jiménez, M.; Pastor, A.; Huerta, T. (2001). Yeast starter cultures affecting fermentation and volatiles. *Food Research International* **34**: 307-314
- Mestres, M.; Busto, O.; Guasch, J. (1998). Headspace solid-phase microextraction analysis of volatile sulphides and disulphides in wine aroma. *Journal of Chromatography A* **808**: 211-218
- Mestres, M.; Busto, O.; Guasch, J. (2000). Analysis of organic sulphur compounds in wine aroma. *Journal of Chromatography A* **881**: 569-581
- Moreno, J.; Medina, M.; Garcia, M.D. (1988). Optimisation of the fermentation conditions of must Pedro Ximénez grapes grown in Southern Spain. Production of higher alcohols and esters. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **9**: 16-20
- Moreno, J.; Millan, C.; Ortega J.M.; Medina, M. (1991). Analytical differentiation of wines fermentations using pure and mixed yeast cultures. *J. Ind. Microbiol.*, **7**: 181-190
- Muñoz-Organero, G.; e Orti, J. M. (1997). Aroma compounds in grapes from cultivars grown in the «comunidad de Madrid» (Spain). *Riv. Vitic. Enol.* **3**: 55-65
- Ortega-Heras, M.; González-SanJosé, M. L.; Beltrán, S. (2002). Aroma composition of wine studied by different extraction methods. *Analytica Chimica Acta* **458**: 85-93
- Park, S. K.; Morrison, J. C.; Adams, D. O.; Noble, A. C. (1991). Distribution of free and glycosidically bound monoterpenes in the skin and mesocarp of muscat of alexandria grapes during development. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **39**: 514-518
- Pigella, A.; Bosso, A.; Di Stefano, R.; Corino, L.; Malerba, G. (1998). Caratterizzazione varietale del *Pinot nero* attraverso lo studio dei polifenoli e dei precursori d'aroma. *Riv. Vitic. Enol.*, **1**: 45-62
- Pozo-Bayón, M. A.; Pueyo, E.; Martín-Álvarez, P. J.; Polo, M. C. (2001). Polydimethylsiloxane solid phase microextraction gas chromatography method for the analysis of volatile compounds in wines. Its application to the characterization of varietal wines. *Journal of Chromatography A* **922**: 267-275
- Rapp, A. (1998). Volatile flavour of wine: Correlation between instrumental analysis and sensory perception. *Nahrung* **42**: 351-363
- Rapp, A.; Guntert, M.; Almy, J. (1985). Identification and significance of several sulphur-containing compounds in wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **36** (3): 219-221

- Raunkjær, M.; Pedersen, D. S.; Elsey, G. M.; Sefton, M. A.; Skouroumounis, G. K. (2001). Precursors to oak lactone: synthesis of gallate ester derivatives of 3-methyl-4-hydroxyoctanoic acid. *Tetrahedron Letters* **42**: 8717-8719
- Razungles, A.J.; Baumes, R.L.; Bayonove, C.L. (1998). Effect of sun exposure on carotenoids and C13 norisoprenoids glycosides in Syrah berries. *Science des Aliments* **18** (4): 361-373
- Reynolds, A.G. e Wardle, D. A. (1989). Impact of various canopy manipulation techniques on growth, yield, fruit composition and wine quality of Gewurztraminer. *Am. J. Enol. Vitic.* **40** (1): 121-129
- Reynolds, A.G.; Wardle, D. A.; Dever, M. (1993). Terpene response to pressing, harvest date and skin contact in *Vitis vinifera*. *HortScience* **28** (9): 920-924
- Salinas, M. R.; Gonzalo, L. A.; Pardo, F.; Bayonove, C. (1998). Free and bound volatiles of monastrell wines. *Sciences des Aliments* **18** (2): 223-231
- Sefton, M. A.; Francis, I. L.; Williams, P. J. (1994). Free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Sauvignon blanc. *Journal of Food Science* **59** (1): 142-147
- Simpson, R.F. (1978). 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene: an important contributor to the bottle aged bouquet of wine. *Chem. Ind.* **1**: 37
- Spagna, G.; Andreani, F.; Salatelli, E.; Romagnoli, D.; Casarini, D.; Pifferi, P. G. (1998a). Immobilization of the glycosidase: α -L-arabinofuranosidase and β -Dglucopyranosidase from *Aspergillus niger* on a chitosan derivative to increase the aroma of wine. Part II. *Enzyme and Microbial Technology* **23**: 413-421
- Spagna, G.; Romagnoli, D.; Angela, M.; Bianchi, G.; Pifferi, P. G. (1998b). A simple method for purifying glycosidases: α -L-arabinofuranosidase and β -D-glucopyranosidase from *Aspergillus niger* to increase the aroma of wine. Part I. *Enzyme and Microbial Technology* **22**: 298-304
- Ubeda Iranzo, J. F.; Gonzalez Magaña, F.; Gonzalez Vinas, M. A. (2000). Evaluation of the formation of volatiles and sensory characteristics in the industrial production of white wines using different commercial strains of the genus *Saccharomyces*. *Food Control* **11**: 143-147
- Ummarino, I. e Di Stefano, R. (1997). Influenza del numero di semi per acino sulla composizione dell'uva. Nota II. *Riv. Vitic. Enol.* **3**: 9-23
- Usseglio-Tomasset L. (1995). *Chimie oenologique*, 2ª/Ed. Lavoisier, Paris.
- Valada, M. e Laurent, M. (1992) – La maîtrise de la fermentation malolactique en champagne. *Biologia Oggi*, **6**: 35-41
- Valdés, M. E. (1997). Incidencia de la tecnología empleada en compuestos responsables de la calidad de un vino blanco. PhD, Universidad de Extremadura, Badajoz.

- Valero, E.; Moyano, L.; Millan, M. C.; Medina, M.; Ortega, J. M. (2002). Higher alcohols and esters production by *Saccharomyces cerevisiae*. Influence of the initial oxygenation of the grape must. *Food Chemistry* **78**: 57-61
- Vernin, G. (1986). Les composants volatils des arômes de vin et de jus de raisin. *Parfums, cosmétiques, arômes*. **4/5** (68): 83-93
- Vernin, G. (1997). Terpenoides et norisoprenoides dans les arômes des baies de raisins et dans les vins. 1-Origines et formation. *Rivista italiana enologia*, **22**:19-31
- Versini, G.; Orriols, I.; Dalla Serra, A. (1994). Aroma components of Galician Albariño, Loureira and Godello wines. *Vitis* **33**: 165-170
- Versini, G. (1985). Sull'aroma del vine "Traminer aromatico" o "Gewurztraminer". *Vignevini*, **1**: 57-65
- 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**: 15-21
- Versini, G.; Rapp, A.; Reniero, F.; Mandery, H. (1991). Structural identification and presence of some p-menth-1-endiols in grape products. *Vitis* **30**: 143-149
- Voirin, S.G.; Baumes, R.L.; Sapis, J.C.; Bayonove, C. (1992) Analytical methods for monoterpene glycosides in grapes and wines. II. Qualitative and quantitative determination of monoterpenes glycoside in grape. *J. Chromatogr.* **595**: 269-281
- Williams, P. J.; Strauss, C.R.; Wilson, B. (1981). Classification of the monoterpene composition of Muscat grapes. *Am. J. Enol. Vitic.* **32** (3): 230-235
- Williams, P. J.; Sefton, M. A.; Francis, I. L. (1991). Glycosidic precursors of varietal grape and wine flavour. *Flavour precursors. Thermal and enzymatic conversions*. R. Teranishi, G. R. Takeoka e M. Guntert, eds. American Chemical Society, New York
- Williams, P. J.; Strauss, C. R.; Wilson, B.; Massy-Westropp, R. A. (1982). Use of C18 reversed-phase liquid chromatography for the isolation of monoterpene glycosides and norisoprenoid precursors from grape juice and wine. *Journal of Chromatography*, **235**: 471-480.
- Wilson, B.; Stauss, 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.; Sefton, M. A.; Williams, P. J. (1990). Volatile C13-norisoprenoid compounds in Riesling wine are generated from multiple precursors. *Am. J. Enol. Vitic.* **41** (4): 277-283

CAPÍTULO VI - COMPOSIÇÃO AZOTADA DAS UVAS E DOS VINHOS

RESUMO: Apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os compostos azotados das uvas e dos vinhos, com particular relevo para os aminoácidos livres e as aminas biogénicas. Estes últimos compostos foram doseados nos mostos de 1998 e 1999 e nos vinhos de 1997 e 1998. Apresenta-se uma breve descrição da metodologia analítica utilizada e apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos. As principais conclusões apontam para um maior teor em azoto amínico assimilável nos mostos do que nos vinhos, sendo porém estes últimos mais ricos em aminas. Os factores ano, casta ou sub-região revelaram-se, em alguns casos, discriminantes nos mostos ou vinhos em estudo.

VI.1. Introdução

As substâncias azotadas das uvas têm um papel muito importante na alimentação e desenvolvimento das leveduras de fermentação (Usseglio-Tomasset, 1995). O mosto das uvas contém todos os nutrientes necessários ao crescimento das leveduras durante a fermentação. A principal fonte de carbono e energia são os açúcares do bago, geralmente presentes em excesso. Mas o teor em azoto total pode por vezes limitar o crescimento e desenvolvimento das leveduras, podendo, em condições extremas, ser responsável por paragens do processo fermentativo, ou conduzir à formação de H₂S, que afecta a qualidade do vinho (Spayd e Bagge-Andersen, 1996). O crescimento das leveduras e as taxas de fermentação, são uma função complexa da disponibilidade de nutrientes, nomeadamente os azotados, e da composição dos mostos (Monteiro e Bisson, 1991b).

Os aminoácidos presentes nas uvas são uma importante fonte de azoto para as leveduras durante a fermentação alcoólica, são nutrientes para as bactérias durante a fermentação maloláctica e, ainda são precursores de compostos aromáticos como os álcoois superiores (Huang e Ough, 1989).

Independentemente do grau de maturação das uvas, a composição qualitativa e quantitativa em azoto depende de numerosos factores como a natureza do solo, a variedade, o porta-enxerto, a fertilização azotada, o estado sanitário e as condições meteorológicas (Tarantola, 1970) São vários os exemplos encontrados na bibliografia de trabalhos que estudaram os diversos factores que influenciam os teores de azoto de um mosto ou de um vinho, quer sejam factores culturais como a casta ou o porta-enxerto (Huang e Ough, 1989) (Spayd e Bagge-Andersen, 1996) (Gallander *et al.*, 1969), o grau de maturação (Flanzy e Poux, 1965) (Lafon-Lafourcade e Guimberteau, 1962) (Marcy *et al.*, 1981) e a fertilização azotada (Spayd *et al.*, 1994), quer sejam factores tecnológicos como a maceração (Guitart *et al.*, 1997), o uso de clarificantes (Guitart *et al.*, 1998), (Valdés *et al.*, 1999) ou ainda o uso de diferentes estirpes de leveduras (Cabrita *et al.*, 1998).

VI.1.1.Principais compostos azotados

O teor em azoto total dos mostos e dos vinhos corresponde à soma de diferentes fracções azotadas que podemos agrupar da seguinte forma (Valdés, 1997):

- Azoto mineral – onde se incluem os sais amoniacais.
- Azoto orgânico – onde se incluem os aminoácidos e as substâncias por eles formadas:
 - Azoto amínico – constituído por aminoácidos de pesos moleculares inferiores a 200.
 - Azoto polipeptídico – formado por substâncias de pesos moleculares inferiores a 10,000, constituído por polipéptidos ou proteínas em maior ou menor estado de degradação.
 - Azoto proteico – com pesos moleculares superiores a 10,000 onde se incluem as proteínas.
- Outras formas de azoto – onde se podem incluir o azoto amídico, existente em pequenas quantidades nos vinhos, e o azoto componente de nucleótidos e nucleósidos e as aminas biogénicas.

VI.1.1.1. Os sais amoniacais

O azoto é absorvido pelas plantas sob a forma de nitratos e sais de amónio e os primeiros são reduzidos enzimaticamente originando o catião amónio que está na base da síntese dos aminoácidos.

Os sais de amónio presentes nos mostos são a forma de azoto mais rápida e completamente absorvida pelas leveduras o que implica que nos vinhos não apareçam senão quantidades vestigiais. As leveduras fixam o azoto amoniacal e devolvem-no ao meio na forma de aminoácidos. Na presença de azoto facilmente assimilável, como é o caso do azoto amoniacal, aumenta a síntese de aminoácidos que constituem alimento para as leveduras, aumentando assim a massa celular (Guidici e Kunkee, 1994).

A quantidade de azoto amoniacal presente no meio influencia sensivelmente as concentrações de produtos do metabolismo das leveduras formados durante a fermentação alcoólica. Uma boa disponibilidade de azoto amoniacal permite às leveduras otimizar o processo de formação de ésteres etílicos originando vinhos mais finos e frutados (Valdés, 1997). Contudo quando esta é a única fonte de azoto disponível os álcoois superiores são formados em pequenas quantidades (Guitart *et al.*, 1999).

O teor em azoto amoniacal das uvas depende fundamentalmente do seu estado de maturação, pois, durante o período de maturação do fruto, este diminui para dar origem a derivados amínicos. Outro factor importante é o estado sanitário do fruto visto que mostos provenientes de uvas podres têm um teor mais baixo de azoto amoniacal (Valdés, 1997).

VI.1.1.2. Os aminoácidos

Os aminoácidos são componentes essenciais das uvas e dos vinhos, sendo as variedades brancas mais ricas que as tintas. Os aminoácidos livres, juntamente com o azoto amoniacal, são a principal fonte de azoto assimilável e utilizável pelas leveduras. A figura 6.1 mostra as estruturas dos aminoácidos mais comuns.

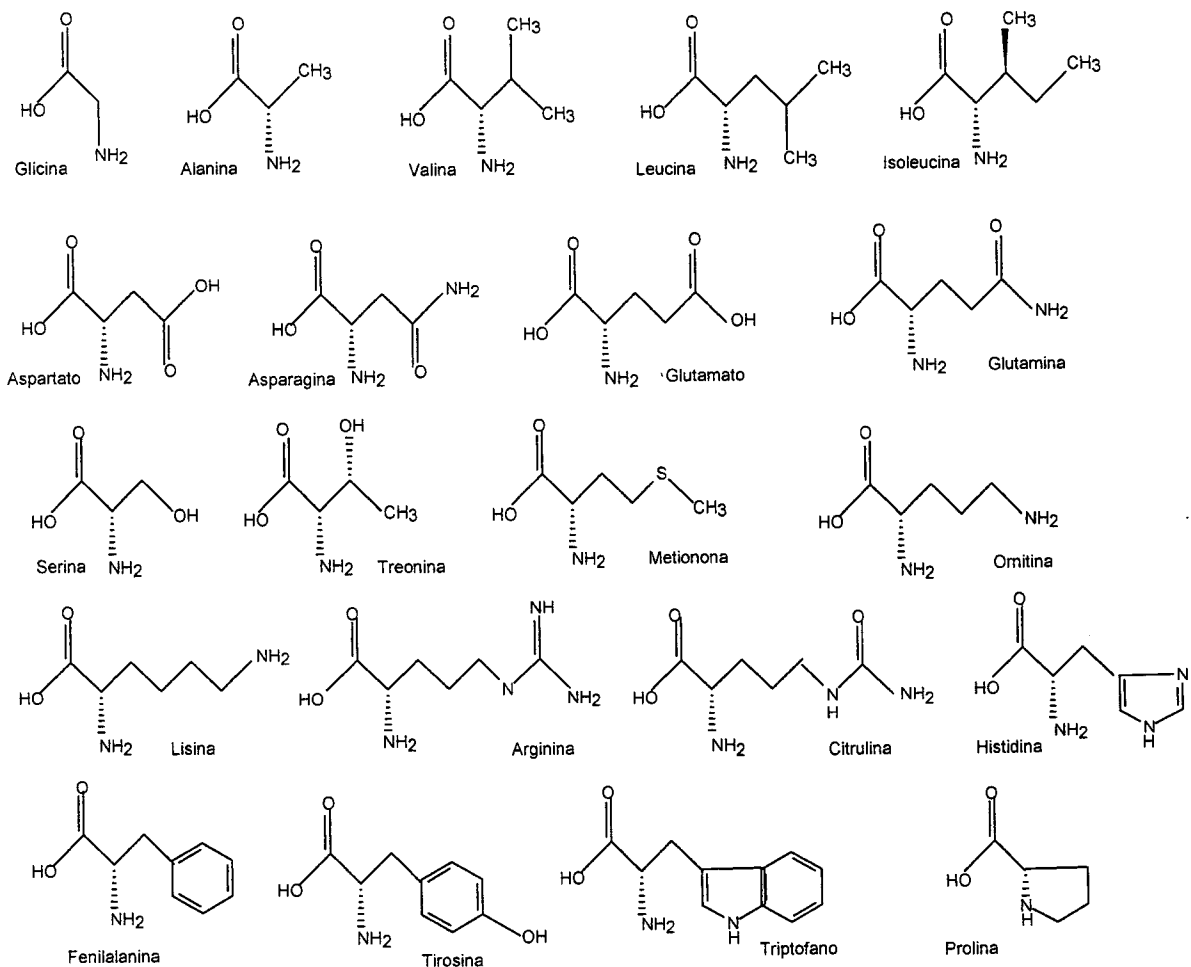


Figura 6.1 – Estruturas químicas dos aminoácidos mais comuns

De entre os vários aminoácidos já identificados, a prolina e a arginina são os mais abundantes nas uvas, independentemente da casta e da origem da uva (Feuillat, 1998), mas a prolina é sempre o aminoácido presente em maior quantidade nos vinhos (Castino *et al.*, 1981). A razão para tal é o facto de as leveduras só utilizarem a prolina em condições de falta extrema de azoto, e a presença de azoto amoniacal inibir a sua utilização (Ough e Stashak, 1974). Spayd e Bagge-Andersen (1996) afirmam mesmo que a prolina, nas condições de anaerobiose inerentes à fermentação, não é utilizada pelas leveduras. Estes aminoácidos têm como precursor comum o ácido glutâmico, que juntamente com a alanina são também muito

representativos. O ácido γ -aminobutírico é por sua vez um aminoácido bastante específico das uvas.

Dos vários factores que afectam o teor em azoto das uvas, as condições climáticas afectam particularmente o teor em aminoácidos livres, principalmente a prolina e a treonina (Flanzy e Poux, 1965), (Tarantola, 1970). Também o comportamento dos diferentes aminoácidos no decorrer da maturação é distinto. Lafon-Lafourcade e Guimberteau (1962) referem que a maior parte dos aminoácidos aumenta, mas a prolina sofre uma considerável acumulação nos dias que precedem a plena maturação. Ao contrário da prolina, a arginina predomina nas fases iniciais do desenvolvimento e o seu teor vai diminuindo à medida que o teor em sólidos solúveis aumenta (Asensio *et al.*, 2002).

Os aminoácidos presentes nos vinhos podem ter várias origens: ① provenientes das uvas, são parcial ou totalmente metabolizados pelas leveduras na sua fase de crescimento; ② excretados pelas leveduras no final da fermentação; ③ libertados por proteólise durante a autólise das leveduras mortas; ④ produzidos por degradação enzimática das proteínas das uvas (Lehtonen, 1996).

Durante a fermentação apenas os aminoácidos livres podem ser utilizados pelas leveduras do género *Saccharomyces*. A utilização de um dado aminoácido pelas leveduras pode ser afectada pela presença de outro composto azotado e por este facto a suplementação azotada durante a fermentação pode alterar o perfil em aminoácidos de um vinho (Monteiro e Bisson, 1992). Um outro aspecto importante das fermentações é a formação de ureia, principalmente a partir da arginina, estimando-se que entre 14 a 41% deste composto tenha neste aminoácido a sua origem (Monteiro e Bisson, 1991a). O teor em ureia de um vinho está dependente quer do teor total de azoto do mosto quer do seu teor em arginina (Ough, *et al.*, 1990). A ureia, e em menor extensão a citrulina, são precursores do carbamato de etilo nos vinhos, composto que se suspeita ser cancerígeno (Monteiro *et al.*, 1989) (Stevens e Ough, 1993).

Durante a fermentação maloláctica o teor em azoto dos vinhos altera-se, uma vez que as bactérias lácticas utilizam os aminoácidos como factores de crescimento. Os teores em arginina, glicina, tirosina, fenilalanina, histidina, α -alanina e serina podem diminuir bastante enquanto o teor em outros aminoácidos como o ácido aspártico e glutâmico, a leucina, a metionina, a isoleucina e o triptofano, podem aumentar ligeiramente (Feuillat, 1998).

VI.1.1.2.1. Os aminoácidos como elementos de caracterização

O interesse dos aminoácidos para o estudo taxonómico de plantas remonta ao tempo do desenvolvimento da cromatografia em papel.

Kliwer *et al.*, (1966) utilizaram os aminoácidos para diferenciar espécies do género *Vitis*. Vasconcelos e Chaves das Neves (1989, 1990) estudaram os aminoácidos presentes em vinhos do Alentejo de diversas idades e a sua utilização como factores de caracterização

varietal, uma vez que para uma determinada variedade, numa dada região se tem verificado um perfil em aminoácidos comum, apesar das diferenças que se registam quantitativamente de ano para ano (Orte *et al.*, 1997).

Huang e Ough (1991), em estudos efectuados em sumos e vinhos com o objectivo de determinar o perfil de aminoácidos livres, referem que a razão prolina / arginina é característica de cada casta. Alves (1992), no estudo de castas produtoras de vinho do Porto, concluiu haver diferenças significativas entre as castas no que se refere a esta relação. Recentemente Asensio *et al* (2002), no estudo de diversas cultivares brancas na Extremadura (Espanha) concluíram que a análise de aminoácidos e a descrição morfológica são métodos complementares na caracterização de cultivares. Os mesmos autores referem que a razão prolina / arginina pode ser útil na caracterização de variedades quando estas apresentam o mesmo grau de maturação.

Também como elementos de autenticidade os aminoácidos têm importância. A prolina é apontada como um aminoácido capaz de ser utilizado como factor de genuidade em vinhos DOC italianos (Cástino *et al.*, 1981). Herbert *et al* (2000) utilizaram o perfil de aminoácidos livres para detectar imitações de vinhos do Porto.

VI.1.1.2.2. Os aminoácidos como precursores de outros compostos

A importância dos aminoácidos do ponto de vista enológico é grande. O teor em aminoácidos existente nos mostos pode influenciar a cinética de fermentação e consequentemente a qualidade final dos vinhos condicionando os teores de aminas biogénicas e alguns compostos aromáticos como por exemplo álcoois superiores, ésteres e sulfureto de hidrogénio.

Durante a fermentação alcoólica os aminoácidos livres são parcialmente utilizados, sofrendo transaminações, descarboxilações e reduções até aos correspondentes álcoois superiores, num processo conhecido como o mecanismo de Ehrlich. O isobutanol, o 2-metil-1-butanol, o 3-metil-1-butanol e o 1-propanol são produzidos respectivamente a partir da valina, isoleucina, leucina e treonina (Herraiz e Ough, 1993). O mecanismo de Ehrlich não é a única via de formação de álcoois superiores, e em certos casos talvez nem mesmo a principal (Peynaud e Guimberteau, 1962) uma vez que eles se podem formar a partir dos açúcares, mas verificou-se que a quantidade de álcoois superiores formados aumentava com a quantidade de aminoácidos presentes no meio (Äyräpää, 1968). As leveduras são capazes de sintetizar os aminoácidos essenciais a partir do azoto amoniacal presente no meio, mas quando este é a única fonte de azoto os álcoois superiores são produzidos em pequena quantidade. Inversamente quando o azoto na forma de aminoácidos livres está disponível no meio, a produção de álcoois superiores é maior (Guitart *et al.*, 1999).

Também o teor em ésteres dos vinhos pode ser influenciado pelo teor em aminoácidos livres dos mostos e dos vinhos. Muitos dos ésteres identificados nos vinhos resultam da esterificação dos aminoácidos com o etanol e em menor extensão com o metanol. Guitart *et al.*,

(1999) concluíram que os vinhos mais ricos em ésteres eram provenientes dos mostos mais ricos em aminoácidos.

Os compostos aromáticos contendo enxofre como os tióis e os tioésteres podem ser produzidos a partir do metabolismo das leveduras de aminoácidos como a metionina e a cisteína. A importância destes compostos deriva do seu desagradável aroma e baixos limites de percepção. Num trabalho realizado com castas provenientes da região dos Vinhos Verdes Moreira *et al.*, (2002) concluíram que vinhos provenientes de mostos com baixo teor em aminoácidos apresentam um teor mais elevado do total de compostos sulfurosos. A adição de metionina ao mosto aumenta o teor em 3-metiltio-1-propanol e do ácido 3-metiltio-propionico. A adição de cisteína provocou aumentos de sulfureto de hidrogénio, e em alguns casos de 2-mercaptoetanol.

VI.1.1.3. As proteínas

As proteínas presentes no mosto provêm da própria uva ou da plasmólise das leveduras, e são glicoproteínas (Valdés, 1997). As glicoproteínas são proteínas conjugadas em que o grupo prostético é de natureza glucídica.

O teor em proteínas dos mostos aumenta durante a maturação das uvas (Correa *et al.*, 1988), e parece haver uma correlação entre o teor em proteínas, a quantidade de açúcares e o pH dos mostos (Murphey *et al.*, 1989a). A síntese das proteínas é muito rápida a partir do pintor, tal como acontece com a acumulação de açúcares (Luis, 1983). As proteínas presentes nos vinhos não correspondem às presentes nos mostos visto grande parte delas se perderem durante a vinificação (Ferreira *et al.*, 2000), por fenómenos de proteólise e desnaturação provocados por proteases e mudanças de pH (Bayly e Berg, 1967; Murphey *et al.*, 1989b), ou por precipitação provocada pela interação com os taninos (Somers e Ziemelis, 1973).

De entre os diversos colóides presentes nos vinhos, assumem particular importância os péptidos e as proteínas, pelo papel que desempenham na limpidez e estabilidade dos mesmos (Anelli, 1977). De facto a grande importância das proteínas nos vinhos é de nível tecnológico e económico pelos defeitos que podem causar, com impacto no consumidor. As proteínas dos vinhos na presença de catiões ou de fosfato férrico originam sedimentos ou suspensões que afectam a limpidez dos vinhos. Também o fenómeno da complexação tanino-proteína pode originar turbidez. A associação entre os polifenóis e as proteínas é um fenómeno de superfície, e a sua extensão depende, entre outros factores, da concentração de proteínas presentes no meio (Spencer *et al.*, 1988).

Num actual trabalho de revisão, Ferreira *et al.*, (2002) chamam a atenção para recentes observações que indicam que a maior parte das proteínas dos vinhos são polímeros resistentes ao ataque proteolítico o que tem implicações nas normais tecnologias de vinificação com vista à eliminação destes compostos, sendo que a bentonite continua a ser um meio eficaz de estabilizar os vinhos.

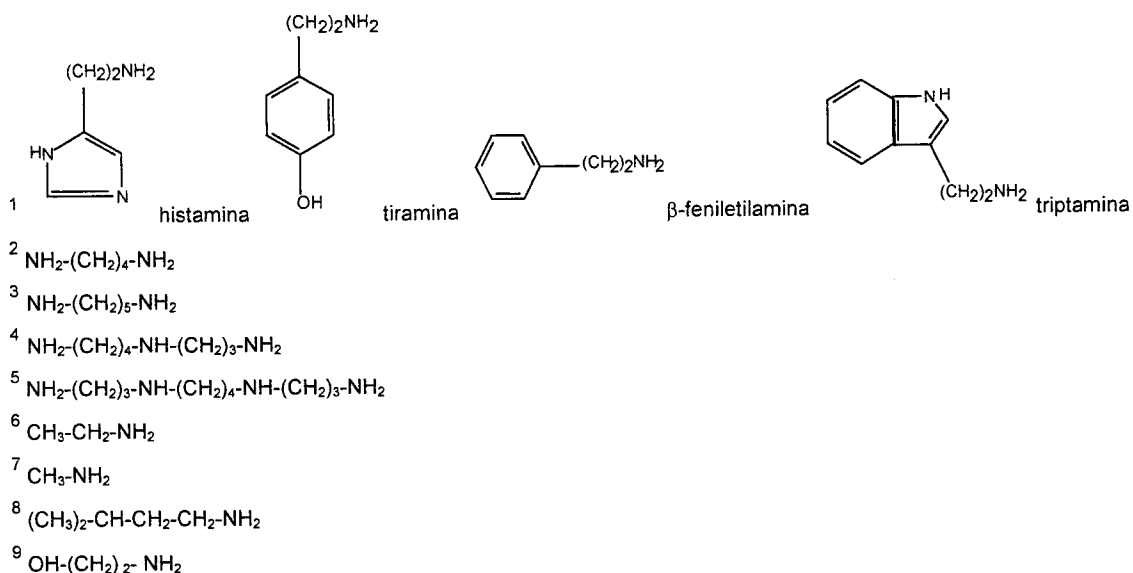
VI.1.1.4. A aminas biogénicas

As aminas biogénicas são compostos orgânicos que aparecem em variados alimentos como o peixe, a carne e produtos fermentados nomeadamente, o queijo, a cerveja e o vinho. A importância destes compostos prende-se com o facto de o consumo de produtos ricos em aminas biogénicas provocar o aparecimento de dores de cabeça, náuseas, hipo ou hipertensão ou ainda palpitações cardíacas (Romero *et al.*, 2000). Estes compostos podem também funcionar como um indicador da qualidade dos produtos (Kovács *et al.*, 1999). As aminas biogénicas são produtos da descarboxilação bacteriana dos correspondentes aminoácidos (Zee *et al.*, 1983) (Glória *et al.*, 1998). Embora nos vinhos elas apareçam como sais, e por isso sem odor, ao pH prevalente na saliva as aminas libertam-se parcialmente e o seu aroma aparece (Lehtonen, 1996).

Considerando as suas diferentes características químicas, as aminas biogénicas podem ser divididas em três grupos:

- aminas aromáticas e heterocíclicas¹ – histamina, tiramina, β-feniletilamina e triptamina, às quais se atribuem efeitos tóxicos para os seres vivos;
- poliaminas alifáticas – putrescina², cadaverina³, agmatina, spermidina⁴ e a spermina⁵, tradicionalmente relacionadas com deficientes condições sanitárias dos mostos ou do processo de vinificação;
- aminas voláteis alifáticas – etilamina⁶, metilamina⁷, isoamilamina⁸ e etanolamina⁹, capazes de provocar alterações sensoriais nos vinhos (Soufleros *et al.*, 1998) (Mafrá *et al.*, 1999),

O termo aminas biogénicas pode designar apenas as aminas com efeitos nefastos no organismo humano, as aminas aromáticas e heterocíclicas e as poliaminas alifáticas, ou englobar todas as aminas com origem biológica, onde se incluem as aminas voláteis, que foi o critério usado neste trabalho.



O estudo das aminas biogénicas nos vinhos tem sido alvo de vários estudos, desde a evidência de que o álcool favorece o efeito nefasto das aminas. De facto, quer o álcool quer o acetaldeído presentes nos vinhos favorecem a inibição da actividade da enzima responsável pela degradação das aminas (Aerny, 1985). Porém, Zee *et al.*, (1983) em estudo efectuado com vinhos de diferentes proveniências e diferentes teores alcoólicos não encontraram correlação positiva entre os teores em álcool e os teores em aminas. Também em relação ao pH dos vinhos, os mesmos autores referem não ter encontrado correlação entre as variações de pH e o teor em aminas.

O teor em aminas dos vinhos varia naturalmente com o estado de maturação das uvas, uma vez que em uvas maduras o teor em compostos azotados é maior. É também geralmente aceite que os vinhos tintos apresentem teores mais elevados de aminas biogénicas que os vinhos brancos, o que é devido à maior importância da fermentação maloláctica nos primeiros (Aerny, 1985), (Vidal-Carou *et al.*, 1990). Herbert *et al.*, (2001a) encontraram teores médios das aminas biogénicas tiramina + histamina superiores em vinhos tintos do que em vinhos brancos, num estudo realizado com vinhos alentejanos.

Para a origem das aminas biogénicas nos vinhos são apontados vários mecanismos: ① a sua presença no mosto; ② a sua formação no decurso da fermentação alcoólica pelas leveduras; ③ a sua formação no decurso da fermentação maloláctica pelas bactérias (Arce *et al.*, 1998); ④ e a sua formação pela acção de bactérias contaminantes (Vidal-Carou *et al.*, 1990).

As aminas presentes nos mostos são resultantes da transformação dos aldeídos correspondentes ou da transaminação dos aldeídos provenientes dos aminoácidos (Ough *et al.*, 1981). Estes autores identificaram pela primeira vez várias aminas voláteis em uvas, nomeadamente a isoamilamina, a β -feniletilamina, a metilamina e a etilamina. Por seu lado as poliaminas (putrescina, cadaverina, e spermidina) são constituintes naturais das videiras e parecem acumular-se em condições de stress fisiológico (Adams *et al.*, 1990, 1992).

A maior parte dos autores admite que a histamina, que se forma por descarboxilação enzimática do aminoácido correspondente, a histidina (Vidal-Carou *et al.*, 1990), é produzida no vinho pelas bactérias responsáveis pela fermentação maloláctica (Aerny, 1985). A tiramina provem da descarboxilação da tirosina e encontra-se em quantidades baixas nos vinhos, não devendo representar risco para o consumidor de vinho. A feniletilamina, por seu lado resulta da descarboxilação da fenilalanina, com intervenção de uma enzima presente nas bactérias lácticas, e encontra-se nos vinhos em quantidades não negligenciáveis (Bauza *et al.*, 1995). A triptamina e a serotonina, as indol-aminas, provêm de um mesmo aminoácido, o triptofano. Nos vinhos, e na maior parte dos casos encontram-se em quantidades não detectáveis pelos métodos disponíveis.

A etanolamina é uma das aminas que ocorre nos vinhos em quantidades variáveis, embora pequenas, sendo o seu precursor a serina. Das restantes monoaminas alifáticas, a

metilamina, a etilamina e a isoamilamina encontram-se nos vinhos em quantidades da ordem dos mg/L. Os seus aminoácidos precursores são, respectivamente a glicina, a alanina e a isoleucina.

Já a putrescina, a cadaverina, a spermidina e a spermina estão presentes no mosto, e enquanto os teores das duas primeiras aumentam durante a fermentação alcoólica, os teores das restantes diminui (Aerny, 1990). A cadaverina deriva da lisina e a putrescina tem como precursor a arginina e a ornitina. A agmatina é uma amina intermediária desta via. A spermidina forma-se a partir da putrescina, e dá origem à spermina (Bauza *et al.*, 1995).

A influência da fermentação maloláctica nos teores de aminas biogénicas nos vinhos, segundo vários autores, não é concordante. Por um lado parece que nem sempre as bactérias lácticas com capacidade descarboxilase produzem aminas. Esta descarboxilação dos aminoácidos por parte das bactérias parece ter uma função energética (Moolenaar *et al.*, 1993) e por isso vários autores sugerem que a produção de aminas se dê de forma mais intensa em situações de carência de nutrientes, como a glucose ou o ácido málico, e que seja influenciada pela quantidade de histidina no meio (Lafon-Lafourcade, 1975; Lonvaud-Funel *et al.*, 1994; Leitão *et al.*, 2000). Também Buteau *et al.* (1984) não encontraram relação entre a realização da fermentação maloláctica e a produção de aminas, tendo mesmo encontrado diminuição dos valores de algumas aminas. Mas outros autores têm diferente opinião, apresentando trabalhos que mostram que a fermentação maloláctica é uma etapa importante da formação de aminas (Soufleros *et al.*, 1998) (Vidal-Carou *et al.*, 1990).

VI.2. Parte experimental

VI.2.1. Material

Os aminoácidos livres e as aminas biogénicas foram doseados em mostos obtidos na última colheita de amostras de uvas efectuada nos anos de 1998 e 1999 e nos vinhos dos anos de 1997 e 1998. Os mostos foram filtrados e congelados até ao momento da sua utilização. Os vinhos foram analisados com 1 ano de engarrafamento, tendo os vinhos tintos já realizado a fermentação maloláctica.

VI.2.2. Métodos

A determinação dos aminoácidos e das aminas em mostos e em vinhos foi efectuada segundo o método proposto por Herbert *et al.*, (2001b).

As amostras de mosto foram centrifugadas durante 10 min a 4000 r.p.m. e os sobrenadantes foram diluídos com uma solução de padrão interno (norvalina) em HCl 0,1M, e filtrados com um filtro de 0,45 µm. As amostras de vinho foram preparadas de igual forma, excepto a centrifugação.

Os aminoácidos e as aminas foram doseados por HPLC com recurso a um cromatógrafo Merck Hitachi L-6200A com um detector de fluorescência Merck-Hitachi F-1080 e um amostrador automático Merck-Hitachi L-7250 Lachrom com interface Merck-Hitachi D-7000. A coluna analítica usada foi uma Merck LichroCART® 250-4 Superspher® 100 RP-18 endcapped (25 cm x 4,6 mm; 5 µm tamanho de partícula), que se manteve a 42 °C num forno Jones Chromatography 7981.

A separação foi efectuada com um gradiente constituído por duas fases móveis: a fase móvel A - solução de acetato de sódio 20 mM, com 0,018% (v/v) de trietilamina, 0,3% (v/v) de tetrahidrofurano e 0,010% (v/v) de uma solução de EDTA a 4% (m/v), com o pH ajustado a 7,2 com uma solução de ácido acético a 0,1% (v/v); a fase móvel B – 20% (v/v) de uma solução de acetato de sódio (100 mM, pH 6,0), 40 % (v/v) de acetonitrilo, 40 % (v/v) de metanol e 0,018 % (v/v) de trietilamina. O volume de injeção foi de 20 µL. A detecção por fluorescência foi efectuada aos comprimentos de onda de excitação/emissão de 340/450 nm para os derivados dos aminoácidos primários e das aminas, e 237/450 nm para o derivado da prolina.

Os aminoácidos livres ácido aspártico, ácido glutâmico, asparagina, glutamina, alanina, arginina, histidina, glicina, fenilalanina, tirosina, triptofano, ácido γ-aminobutírico, serina, lisina, treonina, metionina, leucina, isoleucina, valina, prolina e dois intermediários do ciclo da ureia, ornitina e citrulina, foram adquiridos à Sigma Chemical Co, (St, Louis, MO, EUA). As 10 aminas, etanolamina, metilamina, etilamina, histamina, tiramina, β-feniletilamina, triptamina, isoamilamina, cadaverina e putrescina, foram adquiridas à Fluka Chemie (Buchs, Suíça). Os reagentes utilizados eram de grau analítico, os solventes eram de grau gradiente Lichrosolv e foram adquiridos à Merck (Darmstadt, Alemanha). A água era destilada, desionizada (sistema Milli-Q, Millipore) e filtrada (filtro de 0,45 µm de diâmetro de poro). Os eluentes também foram filtrados (filtro de 0,45 µm de diâmetro de poro) e desgaseificados por corrente de hélio, antes da sua utilização.

O padrão interno norvalina (Nva), utilizado na quantificação dos aminoácidos primários e aminas foi fornecido pela Hewlett-Packard (Waldbronn, Alemanha). A quantificação da prolina foi feita pelo método do padrão externo.

O estudo da repetibilidade foi efectuada com a injeção de 7 soluções padrão com uma concentração média de aminoácidos livres de 2,75 mg/L e de aminas de 1,4 mg/L e obteve-se um desvio padrão relativo que variou entre 0,6% e 11,6%. Na injeção de sete amostras de vinhos o desvio padrão relativo variou entre 0,5% e 19,2%. A exactidão do método foi avaliada através do cálculo da percentagem de recuperação, obtida por adição de uma determinada quantidade de padrão a uma amostra de vinho. De seis determinações independentes calculou-se uma recuperação média de 99,8% (coeficiente de variação de 11,1%) (Ribeiro, 2001).

Na figura 6.2 encontra-se um cromatograma desta análise, uma injeção de uma solução padrão.

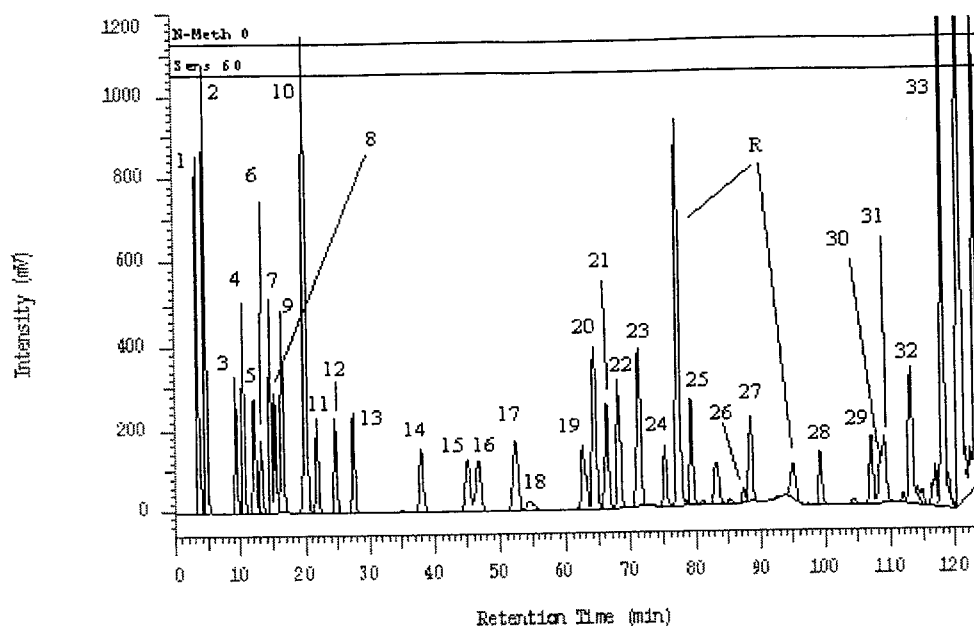


Figura 6.2 – Cromatograma de uma solução padrão de aminoácidos e aminas biogénicas

Legenda: 1-Asp, 2-Glu, 3-Asn, 4-Ser, 5-Gln, 6-His, 7-Gly, 8-Thr, 9-Cit, 10-Arg, 11-Ala, 12-Gaba, 13-Tyr, 14-Eta, 15-Val, 16-Met, 17-Nva, 18-Hista, 19-Trp, 20-Metila, 21-Phe, 22-Ile, 23-Leu, 24-Orn, 25-Lys, 26-Etila, 27-Tira, 28-Put, 29-Cad, 30-Fen, 31-Try, 32-Iso, 33-Pro, R - picos do reagente presentes nos brancos de reacção.

Coluna LichroCART 250-4 Superspher 100 RP 18 endcapped, a 42°C; volume de injeção 20 µL, detecção a 340/450 nm e 237/450 nm, solvente A -solução de acetato de sódio 20 mM, com 0,018% (v/v) de trietilamina, 0,3% (v/v) de tetrahydrofurano e 0,010% (v/v) de uma solução de EDTA a 4% (m/v), pH a 7,2, solvente B – 20% (v/v) de uma solução de acetato de sódio (100 mM, pH 6,0), 40 % (v/v) de acetonitrilo, 40 % (v/v) de metanol e 0,018 % (v/v) de trietilamina

VI.3. Resultados e discussão

VI.3.1. Os aminoácidos nos mostos das variedades em estudo

Nos quadros 6.1 a 6.4 apresentam-se os valores encontrados para os aminoácidos livres doseados nas amostras de mostos das diversas castas em estudo. Também se apresentam os valores de azoto total, calculado com o somatório das concentrações de todos os aminoácidos livres encontrados, e os valores do azoto assimilável, calculado como o somatório das concentrações de todos os aminoácidos livres doseados com excepção da prolina. Para cada uma das castas em estudo neste trabalho também se apresenta a relação prolina / arginina.

Os diferentes aminoácidos encontrados nos mostos podem ser agrupados de acordo com a sua origem metabólica em cinco grupos distintos:

- ① provenientes da glicólise através do piruvato: alanina, isoleucina, leucina, valina, lisina;
- ② produtos da fotossíntese através do fosfoglicerato: serina, glicina;

- ③ provenientes do ciclo de Krebs através do oxaloacetato: aspartato, treonina, metionina;
- ④ provenientes do ciclo de Krebs através do cetoglutarato: glutamato, arginina, prolina, citrulina, ornitina;
- ⑤ derivados do ácido shiquímico: fenilalanina, triptofano, tirosina (Alves, 1992).

De acordo com estes agrupamentos, nos quadros 6.1.a a 6.4.a apresentam-se as percentagens de cada um dos grupos para o total de aminoácidos doseado em cada amostra.

Castas brancas:

Nas cinco castas brancas em estudo provenientes da vinha em Évora (ensaio 1) ressalta o facto de apenas a casta Perrum apresentar nos dois anos em estudo, uma relação prolina/arginina inferior a 1. Todas as restantes castas apresentam para esta relação um valor superior a 1. Num estudo da composição em aminoácidos do mosto de diferentes 12 cultivares brancas e tintas, em cinco delas o teor médio de arginina foi superior ao teor médio de prolina (Spayd e Bagge-Andersen, 1996). A casta Roupeiro, nos diferentes condicionalismos edafo-climáticos considerados, apresenta esta relação sempre superior a 1 (ensaio 2). A relação prolina/arginina tem sido considerado como um factor varietal, porém num estudo realizado na Estremadura com a casta Cayetana esta relação inverteu-se após uma fertilização da vinha (Asensio *et al.*, 1998). No presente estudo, todas as castas da vinha de Évora sofreram as mesmas fertilizações e tratamentos, enquanto que a casta Roupeiro nas restantes vinhas terá sofrido diferentes tratamentos e mantém sempre esta relação superior a 1. De qualquer forma, os aminoácidos maioritariamente encontrados nos mostos brancos foram a prolina e a arginina, resultado que está de acordo com resultados apresentados por diversos autores (Huang e Ough, 1989) (Asensio *et al.*, 2002).

A ornitina é um aminoácido minoritário, mas não foi detectado na casta Perrum e na casta Roupeiro dos dois ensaios. Nas castas Antão Vaz e Rabo de Ovelha, a ornitina foi detectada nos dois anos.

A casta Perrum é aliás aquela que apresenta um menor teor em aminoácidos, tendo nos dois anos apresentado os menores valores de azoto amínico total e azoto amínico assimilável. O aminoácido prolina apresenta valores muito baixos quando comparado com os teores em prolina dos restantes mostos. Esta casta apresenta também valores muito baixos de histidina, que nas restantes castas aparece como um aminoácido maioritário. Outros aminoácidos que em termos médios se apresentam como maioritários são a glutamina, treonina, a valina, e o ácido γ -aminobutírico. Para além da prolina e da arginina, outros estudos referem como aminoácidos predominantes o ácido γ -aminobutírico o ácido glutâmico, a treonina e a alanina (Asensio *et al.*, 2002); o ácido glutâmico a serina e a treonina (Lafon-Lafourcade e Peynaud, 1959); ácido glutâmico e alanina (Huang e Ough, 1991) ou ainda a alanina e a valina (Spayd e Bagge-Andersen, 1996).

Observando os valores indicados nos quadros 6.1.a a 6.4.a para a percentagem de cada grupo de aminoácidos em relação ao total de aminoácidos, verifica-se uma

predominância do grupo derivado do cetoglutarato, em todas as castas brancas. A este resultado não é alheio o facto de a prolina ser o aminoácido mais abundante nestas castas, com excepção da casta Perrum. Por outro lado os derivados do cetoglutarato estão relacionados com o ácido málico através do ciclo de Krebs. Como se verificou anteriormente (capítulo III), os teores em ácido málico têm tendência a diminuir com a maturação atingindo o valor mínimo à plena maturidade. Outro dos grupos predominantes é o grupo de aminoácidos derivado do piruvato. Neste caso exceptua-se o Roupeiro de Borba, nos dois anos, o Roupeiro de Redondo no ano de 1999 e o Perrum no ano de 1998, que apresentam uma baixa percentagem de aminoácidos derivados do piruvato.

Castas tintas:

Em relação ao estudo efectuado para os mostos das castas tintas, podemos notar que para todas elas a razão prolina/arginina é maior que 1, não podendo portanto esta razão ser usada para diferenciar as castas.

Em todos os mostos destas castas os aminoácidos mais abundantes são a prolina e a arginina. Em quantidades apreciáveis encontramos também alanina, glutamina, serina, histidina, treonina e valina. Os mesmos aminoácidos são também referidos como predominantes em mostos de castas tintas por Spayd e Andersen-Bagge (1996). A ornitina e a citrulina só em algumas amostras foram detectados.

Observando os valores apresentados nos quadros 6.3 e 6.3.a verifica-se que para o ensaio das castas tintas em Évora (ensaio 1) o grupo de aminoácidos que predomina é claramente o grupo dos provenientes do ciclo de Krebs através do cetoglutarato, o que não é de admirar visto que, como referimos, os aminoácidos mais abundantes serem a prolina e a arginina. O segundo grupo mais representativo é o grupo de aminoácidos provenientes da glicólise através do piruvato, onde aliás se incluem os restantes aminoácidos indicados como mais abundantes, logo seguido dos aminoácidos derivados do fosfoglicerato.

Nas diferentes regiões a casta Trincadeira (ensaio 2) apresenta algumas diferenças. Enquanto se volta a verificar ser o grupo dos aminoácidos proveniente do ciclo de Krebs através do cetoglutarato o mais representativo, observa-se que o segundo grupo de aminoácidos mais representativo tanto é o grupo de aminoácidos provenientes da glicólise através do piruvato como o grupo de aminoácidos derivados do fosfoglicerato.

Cabe aqui referir a importância da adubação azotada na constituição em aminoácidos dos mostos. Enquanto que as uvas do ensaio 1, provenientes da mesma vinha situada em Évora, sofreram a mesma adubação, das uvas provenientes das restantes vinhas, ensaio 2, não temos informação sobre a respectiva adubação, sendo porém lícito supor que não seja necessariamente igual.

Castas brancas versus castas tintas:

Em média os mostos brancos apresentam-se ligeiramente mais ricos em aminoácidos livres que os mostos tintos. Os mostos brancos apresentam teores totais de aminoácidos livres

que variam entre 777 mg/L e 2859 mg/L, com uma média de 1969 mg/L, enquanto os mostos tintos apresentam teores variando entre 1122mg/L e 2398 mg/L uma média de 1867 mg/L. Em relação aos aminoácidos assimiláveis, os mostos brancos apresentam uma média de 1129 mg/L e os mostos tintos apresentam uma média de 931 mg/L. Num estudo efectuado em nove castas brancas de Espanha, os autores encontraram teores de aminoácidos totais variando entre 809 mg/L e 1797 mg/L (Asensio *et al.*, 2002), um intervalo mais estreito que o encontrado no presente estudo.

O estudo efectuado permite-nos ainda verificar a influência do ano na composição em aminoácidos livres dos diferentes mostos, visto terem sido estudados os anos de 1998 e 1999, cujas condições de temperatura e precipitação foram anteriormente mostradas (ver cap II).

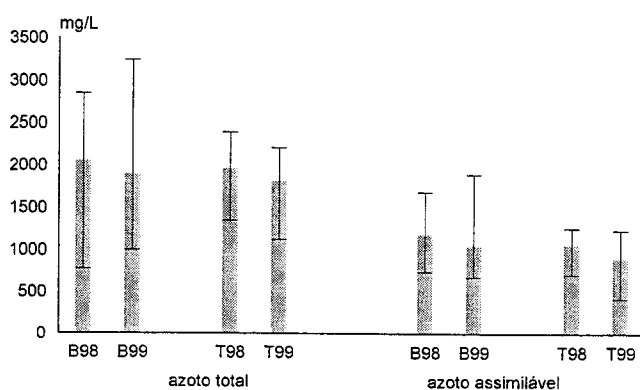


Figura 6.3 – Teores médios, máximos e mínimos do azoto total e assimilável dos mostos brancos e tintos

A figura 6.3 mostra que efectivamente os teores médios de azoto amínico total e azoto amínico assimilável nos mostos brancos e tintos de 1998 e 1999, não diferem muito, verificando-se porém que os teores médios foram mais elevados no ano de 1998. Em relação aos valores máximos e mínimos verifica-se, nos mostos brancos, uma maior amplitude de variação, sendo também esta

amplitude maior no ano de 1998. Os gráficos termopluiométricos apresentados anteriormente, mostram que não houve grandes diferenças entre os anos de 1998 e 1999 no que se refere a temperaturas médias e pluviosidade mensal, verificando-se que os meses de Verão se caracterizaram por pouca ou nenhuma pluviosidade, à excepção do mês de Setembro, e com temperaturas médias altas.

Observando os valores apresentados no quadro 6.1 verifica-se que alguns mostos apresentam diferenças entre os dois anos. Os mostos das castas Roupeiro e Antão Vaz apresentam-se mais ricos em 1998 do que em 1999 e com valores muito diferentes nos dois anos de glicina, citrulina, alanina e fenilalanina. Já o mosto da casta Perrum é mais rico em 1999 principalmente devido a alanina e prolina. Também o mosto da casta Arinto é mais rico em 1999 devido essencialmente ao elevado valor de arginina, já que quase todos os outros aminoácidos (excepto ser, gly, thr e met) apresentam um valor mais elevado em 1998. A casta Rabo de Ovelha apresenta um teor em azoto assimilável muito semelhante nos dois anos em estudo, embora os teores de citrulina, alanina, γ -amino-butírico, e ornitina sejam bastante diferentes.

Os mostos da casta Roupeiro das diferentes sub-regiões (quadro 6.2) apresentam-se mais ricos em 1998 do que em 1999, mas podemos assinalar algumas diferenças entre os mostos da mesma sub-região nos dois anos. Os mostos de Évora apresentam teores de todos os aminoácidos mais elevados em 1998, excepto a arginina que apresenta um valor mais alto em 1999. Os mostos de Portalegre apresentam grandes diferenças nos teores de tirosina, triptofano, fenilalanina e prolina nos dois anos. Os mostos de Borba diferem bastante nos teores de arginina e alanina. Os mostos provenientes de Redondo diferem nos teores de γ -amino-butírico, tirosina, fenilalanina e isoleucina. Os teores de arginina, alanina, tirosina e fenilalanina são bastante diferentes nos dois anos quando comparamos os mostos de Reguengos. Nos mostos da Vidigueira, a alanina, a tirosina, a fenilalanina e a lisina apresentam teores muito diferentes nos dois anos.

Os aminoácidos nos mostos das diferentes castas tintas em Évora (quadro 6.3) apresentam teores, em geral, mais elevados em 1998 do que em 1999. Os mostos da casta Trincadeira apresentam teores muito semelhante nos dois anos. Os mostos da casta Castelão, apresentam teores mais elevados em 1999 principalmente devido aos teores de asparagina, histidina, alanina, valina, metionina, fenilalanina, isoleucina e prolina. Os mostos da casta Aragonez apresentam teores semelhantes nos dois anos excepto para a arginina cujo teor é mais elevado em 1999. Os mostos de Tinta Caiada também se apresentam com teores semelhantes nos dois anos, notando-se uma maior diferença nos teores de glicina e citrulina. Nos mostos da casta Moreto as maiores diferenças entre os dois anos referem-se aos teores de asparagina, citrulina, alanina, valina e isoleucina.

Os mostos da casta Trincadeira provenientes das diferentes sub-regiões (quadro 6.4) também apresentam algumas diferenças entre os dois anos. Os mostos de Portalegre apresentaram-se mais ricos em 1998 do que em 1999, com grandes diferenças nos teores de asparagina, histidina, arginina, tirosina, metionina, isoleucina, leucina e prolina. Os mostos provenientes de Borba apresentaram teores mais semelhantes nos dois anos e um valor baixo de prolina. Os mostos de Redondo apresentaram teores em aminoácidos livres muito semelhantes nos dois anos, com a maior diferença a ser o teor em prolina. Já os mostos de Reguengos apresentaram teores de aminoácidos livres totais mais elevados em 1999 do que em 1998. Os aminoácidos que mais contribuíram para esta diferença foram a glutamina, a arginina, o γ -aminobutírico, o triptofano e a fenilalanina.

Quadro 6.1 – Os aminoácidos nos mostos das diferentes castas brancas em Évora – Ensaio 1

| (mg/L) | R | | AV | | Pr | | A | | RO | |
|---------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| Asp | 46,4 | 31,9 | 49,6 | 28,5 | 33,6 | 16,8 | 49,0 | 38,0 | 90,4 | 31,9 |
| Glu | 42,6 | 34,2 | 51,4 | 30,0 | 40,4 | 23,5 | 52,8 | 35,0 | 64,9 | 37,6 |
| Asn | 53,0 | 22,5 | 31,6 | 17,0 | 6,7 | 5,3 | 27,5 | 18,7 | 52,8 | 48,9 |
| Ser | 60,6 | 56,0 | 54,9 | 60,4 | 45,3 | 44,7 | 70,8 | 85,1 | 56,0 | 68,2 |
| Gln | 124,8 | 106,6 | 98,6 | 75,3 | 108,1 | 90,9 | 101,4 | 126,0 | 123,8 | 113,9 |
| His | 146,4 | 67,2 | 139,0 | 105,2 | 26,8 | 38,7 | 138,1 | 106,9 | 157,8 | 120,0 |
| Gly | 11,5 | 1,0 | 8,6 | 1,6 | 2,4 | nd | 33,5 | 14,6 | 20,9 | 7,9 |
| Thr | 93,7 | 89,4 | 82,4 | 76,0 | 56,6 | 63,5 | 106,7 | 121,1 | 99,5 | 88,7 |
| Cit | 15,1 | nd | 19,8 | 0,4 | 6,9 | nd | 25,2 | 7,9 | 18,4 | 2,9 |
| Arg | 332,4 | 463,6 | 330,0 | 327,9 | 278,8 | 264,3 | 350,2 | 932,3 | 368,9 | 346,0 |
| Ala | 119,5 | 78,2 | nd | 103,6 | nd | 87,1 | nd | nd | nd | 196,4 |
| Gaba1 | 59,9 | 23,0 | 100,0 | 26,3 | 54,1 | 36,3 | 103,6 | 33,0 | 118,1 | 49,6 |
| Tyr | 36,0 | 6,6 | 60,0 | 40,0 | 15,7 | 8,1 | 60,0 | 49,1 | 65,2 | 32,4 |
| Val | 96,6 | 43,4 | 94,3 | 42,7 | 11,4 | 33,1 | 138,6 | 101,6 | 122,4 | 103,6 |
| Met | 24,5 | 2,8 | 6,7 | 7,8 | 1,7 | 2,0 | 18,9 | 20,9 | 20,8 | 17,4 |
| Trp | 13,8 | nd | 17,8 | 3,9 | 5,5 | 3,7 | 8,1 | nd | 11,6 | 9,3 |
| Phe | 55,5 | 10,0 | 46,9 | 16,8 | 9,3 | 13,1 | 83,6 | 36,4 | 85,5 | 46,3 |
| Ile | 56,7 | 17,5 | 50,4 | 26,6 | 12,3 | 24,1 | 106,5 | 61,2 | 75,8 | 62,1 |
| Leu | 80,3 | 22,9 | 73,4 | 49,5 | 20,6 | 46,8 | 107,0 | 92,2 | 103,4 | 106,0 |
| Orn 1 | nd | nd | 13,5 | 6,1 | nd | nd | 3,9 | nd | 5,7 | 0,5 |
| Lys | 20,3 | 10,2 | 21,4 | 14,4 | 7,2 | 4,8 | 21,9 | 14,9 | 25,3 | 14,9 |
| Pro | 1183,8 | 887,8 | 1077,8 | 917,5 | 34,0 | 194,6 | 1241,3 | 1349,3 | 992,8 | 1131,5 |
| Pro/Arg | 3,6 | 1,9 | 3,3 | 2,8 | 0,1 | 0,7 | 3,5 | 1,4 | 2,7 | 3,3 |
| Az.Tot. | 2673,3 | 1972,7 | 2428,0 | 1977,6 | 777,3 | 1001,3 | 2848,5 | 3242,5 | 2680,0 | 2635,9 |
| Az.Ass. | 1489,5 | 1084,9 | 1650,2 | 1060,1 | 743,3 | 806,7 | 1607,2 | 1893,2 | 1687,2 | 1504,4 |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha;
 Asp - Aspartato; Glu - Glutamato; Asn - Asparagina; Ser – Serina; Gln - Glutamina; His - Histidina;
 Gly - Glicina; Thr - Treonina; Cit - Citrulina; Arg - Arginina; Ala -Alanina ; Gaba 1 – γ -ácido
 aminobutírico; Tyr - Tirosina; Val - Valina; Met - Metionina; Trp - Triptofano; Phe - Fenilalanina; Ile -
 Isoleucina; Leu - Leucina; Orn 1 - Ornitina; Lys - Lisina; Pro – Prolina, nd – não detectado; Az.Tot. –
 azoto total; Az.Ass. – azoto assimilável.

Quadro 6.1.a – Contributo dos grupos de origem metabólica para o total de aminoácidos (%)
nos mostos das diferentes castas brancas em Évora – ensaio 1

| | R | | AV | | Pr | | A | | RO | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| ① | 13,96 | 8,72 | 9,87 | 11,98 | 6,64 | 19,57 | 13,13 | 8,33 | 12,20 | 18,32 |
| ② | 6,94 | 8,24 | 6,32 | 6,86 | 19,74 | 13,54 | 6,04 | 6,51 | 6,71 | 6,91 |
| ③ | 6,16 | 6,29 | 5,71 | 5,68 | 11,82 | 8,22 | 6,13 | 5,55 | 7,86 | 5,24 |
| ④ | 58,88 | 70,24 | 61,47 | 64,82 | 46,31 | 48,17 | 58,74 | 71,69 | 54,13 | 57,61 |
| ⑤ | 3,94 | 0,84 | 5,13 | 3,08 | 3,92 | 2,49 | 5,32 | 2,64 | 6,05 | 3,34 |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha;
 ① - (Ala, Ile, Leu, Val, Lys); ② - (Ser, Gln); ③ - (Asp, Thr, Met); ④ - (Glu, Arg, Pro, Cit, Orn1);
 ⑤ - (Phe, Trp, Tyr)

Quadro 6.2 – Os aminoácidos nos mostos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| (mg/L) | E | | P | | B | | Rd | | Rg | | V | |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| Asp | 46,4 | 31,9 | 38,3 | 27,6 | 31,8 | 28,6 | 38,3 | 33,5 | 35,1 | 23,6 | 38,0 | 28,1 |
| Glu | 42,6 | 34,2 | 39,0 | 35,0 | 44,9 | 31,0 | 31,9 | 39,2 | 33,9 | 28,4 | 39,2 | 32,6 |
| Asn | 53,0 | 22,5 | 24,7 | 14,4 | 14,4 | 7,4 | 26,8 | 10,8 | 15,7 | 12,8 | 20,3 | 21,1 |
| Ser | 60,6 | 56,0 | 49,1 | 50,7 | 36,7 | 38,1 | 41,9 | 51,0 | 41,0 | 37,1 | 50,0 | 54,0 |
| Gln | 124,8 | 106,6 | 96,4 | 89,7 | 112,8 | 81,9 | 124,0 | 151,5 | 94,3 | 109,9 | 96,3 | 100,5 |
| His | 146,4 | 67,2 | 68,4 | 53,4 | 25,7 | 22,2 | 83,7 | 49,8 | 57,7 | 41,2 | 91,0 | 72,6 |
| Gly | 11,5 | 1,0 | 4,9 | nd | 3,7 | nd | 5,5 | nd | 3,1 | nd | 5,8 | 0,5 |
| Thr | 93,7 | 89,4 | 82,5 | 67,6 | 46,8 | 61,8 | 85,2 | 72,1 | 74,7 | 72,9 | 80,0 | 76,1 |
| Cit | 15,1 | nd | 9,5 | nd | 5,2 | nd | 9,6 | nd | 6,2 | nd | 9,3 | nd |
| Arg | 332,4 | 463,6 | 263,7 | 231,7 | 323,9 | 260,3 | 326,2 | 373,4 | 239,8 | 192,1 | 297,8 | 284,9 |
| Ala | 119,5 | 78,2 | 95,9 | 98,6 | Nd | 63,2 | 83,5 | 52,2 | 66,1 | 130,2 | nd | 100,4 |
| Gaba1 | 59,9 | 23,0 | 38,8 | 41,7 | 86,5 | 41,7 | 63,2 | 21,5 | 29,9 | 29,0 | 98,9 | 24,4 |
| Tyr | 36,0 | 6,6 | 28,6 | 8,7 | 5,2 | nd | 27,8 | 4,2 | 13,9 | 1,3 | 23,5 | 8,8 |
| Val | 96,6 | 43,4 | 56,5 | 41,8 | 14,9 | 17,6 | 67,3 | 31,1 | 43,3 | 20,4 | 62,5 | 38,3 |
| Met | 24,5 | 2,8 | 9,8 | 5,6 | 2,3 | nd | 8,9 | 2,2 | 3,3 | 9,5 | 6,3 | 6,3 |
| Trp | 13,8 | nd | 11,8 | 4,5 | 6,1 | 3,6 | 9,6 | nd | 11,8 | nd | 8,0 | 4,4 |
| Phe | 55,5 | 10,0 | 30,9 | 11,2 | 4,7 | 4,5 | 38,0 | 5,5 | 18,4 | 5,2 | 34,7 | 7,4 |
| Ile | 56,7 | 17,5 | 27,9 | 18,1 | 8,2 | 4,7 | 35,5 | 11,5 | 19,9 | 10,5 | 35,8 | 15,4 |
| Leu | 80,3 | 22,9 | 40,4 | 41,5 | 15,6 | 9,3 | 47,6 | 25,6 | 33,1 | 13,9 | 47,4 | 43,4 |
| Orn 1 | nd | nd | Nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| Lys | 20,3 | 10,2 | 9,8 | 5,3 | 6,4 | 3,9 | 12,8 | 7,4 | 10,3 | 8,4 | 19,8 | 8,4 |
| Pro | 1183,8 | 887,8 | 1066,1 | 787,4 | 514,3 | 747,3 | 891,6 | 811,1 | 884,3 | 612,1 | 823,0 | 963,4 |
| Pro/Arg | 3,6 | 1,9 | 4,0 | 3,4 | 1,6 | 2,9 | 2,7 | 2,2 | 3,7 | 3,2 | 2,8 | 3,4 |
| Az.Tot. | 2673,3 | 1972,7 | 2092,9 | 1634,4 | 1310,2 | 1427,0 | 2058,9 | 1751,7 | 1735,9 | 1358,1 | 1887,6 | 1891,0 |
| Az.Ass. | 1489,5 | 1084,9 | 1026,8 | 847,0 | 795,9 | 679,8 | 1167,4 | 940,5 | 851,6 | 745,9 | 1064,7 | 927,6 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira;

Asp - Aspartato; Glu - Glutamato; Asn - Asparagina; Ser – Serina; Gln - Glutamina; His - Histidina; Gly - Glicina; Thr - Treonina; Cit - Citrulina; Arg - Arginina; Ala -Alanina ; Gaba 1 – γ -ácido aminobutírico; Tyr - Tirosina; Val - Valina; Met - Metionina; Trp - Triptofano; Phe - Fenilalanina; Ile - Isoleucina; Leu - Leucina; Orn 1 - Ornitina; Lys - Lisina; Pro – Prolina; nd – não detectado; Az.Tot. – azoto total; Az.Ass. – azoto assimilável.

Quadro 6.2.a - Contributo dos grupos de origem metabólica para o total de aminoácidos (%) nos mostos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| | E | | P | | B | | Rd | | Rg | | V | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| ① | 13,96 | 8,72 | 11,01 | 12,57 | 3,45 | 6,92 | 11,98 | 7,29 | 9,95 | 13,51 | 8,78 | 10,89 |
| ② | 6,94 | 8,24 | 6,95 | 8,59 | 11,41 | 8,41 | 8,06 | 11,56 | 7,79 | 10,82 | 7,75 | 8,17 |
| ③ | 6,16 | 6,29 | 6,24 | 6,16 | 6,18 | 6,34 | 6,43 | 6,15 | 6,52 | 7,81 | 6,58 | 5,84 |
| ④ | 58,88 | 70,24 | 65,86 | 64,49 | 67,79 | 72,78 | 61,16 | 69,86 | 67,07 | 61,31 | 61,94 | 67,74 |
| ⑤ | 3,94 | 0,84 | 3,41 | 1,50 | 1,22 | 0,57 | 3,66 | 0,56 | 2,54 | 0,48 | 3,50 | 1,09 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira

① - (Ala, Ile, Leu, Val, Lys); ② - (Ser, Gln); ③ - (Asp, Thr, Met); ④ - (Glu, Arg, Pro, Cit, Orn1);

⑤ - (Phe, Trp, Tyr)

Quadro 6.3 – Os aminoácidos nos mostos das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| (mg/L) | T | | C | | Az | | TC | | M | |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| Asp | 24,6 | 29,0 | 26,2 | 27,5 | 36,7 | 32,4 | 31,9 | 18,9 | 20,8 | 19,6 |
| Glu | 32,3 | 34,6 | 32,5 | 33,1 | 39,9 | 35,9 | 45,9 | 26,7 | 33,7 | 29,1 |
| Asn | 13,5 | 32,2 | 29,5 | 53,8 | 17,3 | 10,0 | 10,7 | 11,7 | 17,6 | 49,0 |
| Ser | 57,4 | 65,4 | 50,3 | 54,7 | 60,1 | 64,8 | 69,4 | 58,7 | 56,3 | 51,2 |
| Gln | 90,1 | 114,4 | 91,1 | 85,1 | 95,8 | 121,2 | 100,0 | 104,0 | 93,1 | 105,0 |
| His | 46,0 | 75,7 | 32,6 | 89,9 | 78,3 | 51,2 | 57,5 | 25,0 | 55,4 | 23,3 |
| Gly | 4,5 | 3,9 | nd | 1,7 | 6,6 | 0,8 | 9,3 | 0,5 | 1,5 | 0,3 |
| Thr | 80,6 | 112,3 | 66,8 | 75,3 | 74,8 | 83,5 | 86,7 | 70,1 | 66,2 | 67,4 |
| Cit | nd | nd | nd | nd | 18,7 | 2,6 | 10,8 | nd | nd | 8,5 |
| Arg | 252,1 | 232,5 | 435,1 | 393,7 | 298,3 | 408,8 | 427,3 | 310,6 | 347,1 | 387,7 |
| Ala | 103,8 | 120,2 | 25,7 | 96,6 | 83,5 | 84,4 | 70,7 | 59,7 | 141,6 | 81,2 |
| Gaba 1 | 76,5 | 59,7 | 31,8 | 34,2 | 20,2 | 37,0 | 110,3 | 76,3 | 68,5 | 38,0 |
| Tyr | 21,8 | 33,7 | 5,5 | 22,3 | 31,8 | 16,2 | 38,5 | 10,7 | 4,7 | 6,7 |
| Val | 38,0 | 43,7 | 39,5 | 87,4 | 65,2 | 60,1 | 53,6 | 54,8 | 43,9 | 83,3 |
| Met | 8,5 | 11,5 | 6,8 | 16,2 | 9,8 | 7,8 | 10,8 | 8,4 | 8,5 | 19,1 |
| Trp | 21,5 | 11,2 | 4,8 | 5,4 | 8,8 | 4,1 | 20,7 | 14,3 | 13,7 | 3,9 |
| Phe | 0,8 | 1,2 | 1,9 | 11,3 | 10,5 | 4,5 | 12,3 | 5,7 | 0,8 | 8,0 |
| Ile | 13,0 | 17,0 | 22,6 | 63,0 | 40,0 | 34,6 | 29,0 | 39,5 | 23,1 | 71,3 |
| Leu | 35,9 | 28,0 | 43,6 | 70,1 | 39,7 | 34,6 | 40,8 | 58,4 | 55,8 | 81,6 |
| Orn 1 | nd | nd | nd | nd | 3,4 | nd | 3,6 | nd | nd | nd |
| Lys | 14,3 | 13,3 | 5,9 | 14,4 | 13,2 | 7,1 | 14,7 | 7,5 | 10,1 | 8,5 |
| Pro | 1295,9 | 1175,6 | 736,5 | 957,9 | 1060,2 | 929,1 | 1007,7 | 961,5 | 891,5 | 753,3 |
| Pro/Arg | 5,1 | 5,1 | 1,7 | 2,4 | 3,6 | 2,3 | 2,4 | 3,1 | 2,6 | 1,9 |
| Az.Tot. | 2231,2 | 2215,1 | 1688,8 | 2193,8 | 2112,9 | 2030,7 | 2262,3 | 1923,1 | 1954,1 | 1895,8 |
| Az.Ass. | 935,3 | 1039,5 | 952,3 | 1235,9 | 1052,7 | 1101,6 | 1254,5 | 961,6 | 1062,6 | 1142,5 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC - Tinta Caiada; M – Moreto
 Asp - Aspartato; Glu - Glutamato; Asn - Asparagina; Ser – Serina; Gln - Glutamina; His - Histidina;
 Gly - Glicina; Thr - Treonina; Cit - Citrulina; Arg - Arginina; Ala -Alanina; Gaba 1 – γ -ácido
 aminobutírico; Tyr - Tirosina; Val - Valina; Met - Metionina; Trp - Tryptofano; Phe - Fenilalanina; Ile -
 Isoleucina; Leu - Leucina; Orn 1 - Ornitina; Lys - Lisina; Pro – Prolina; nd – não detectado; Az.Tot. –
 azoto total; Az.Ass. – azoto assimilável.

Quadro 6.3.a – Contributo dos grupos de origem metabólica para o total de aminoácidos (%)
 nos mostos das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| | T | | C | | Az | | TC | | M | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| ① | 9,19 | 10,03 | 8,14 | 15,11 | 11,43 | 10,87 | 9,23 | 11,43 | 14,05 | 17,19 |
| ② | 6,61 | 8,12 | 8,37 | 6,37 | 7,38 | 9,16 | 7,49 | 8,46 | 7,65 | 8,24 |
| ③ | 5,10 | 6,90 | 5,91 | 5,43 | 5,74 | 6,09 | 5,72 | 5,06 | 4,89 | 5,60 |
| ④ | 70,83 | 65,13 | 71,30 | 63,12 | 67,24 | 67,78 | 66,10 | 67,53 | 65,11 | 62,17 |
| ⑤ | 1,98 | 2,08 | 0,72 | 1,78 | 2,42 | 1,23 | 3,17 | 1,60 | 0,98 | 0,98 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC - Tinta Caiada; M – Moreto
 ① - (Ala, Ile, Leu, Val, Lys); ② - (Ser, Gln); ③ - (Asp, Thr, Met); ④ - (Glu, Arg, Pro, Cit, Orn1);
 ⑤ - (Phe, Trp, Tyr)

Quadro 6.4 – Os aminoácidos nos mostos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| (mg/L) | E | | P | | B | | Rd | | Rg | | V |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1999 |
| Asp | 24,6 | 29,0 | 37,9 | 22,4 | 41,3 | 26,3 | 30,6 | 28,0 | 26,8 | 29,5 | 28,0 |
| Glu | 32,3 | 34,6 | 38,2 | 28,6 | 50,6 | 28,2 | 31,3 | 29,9 | 28,9 | 31,3 | 29,9 |
| Asn | 13,5 | 32,2 | 68,6 | 2,8 | 7,1 | 3,2 | 11,6 | 12,9 | 13,1 | 13,2 | 44,1 |
| Ser | 57,4 | 65,4 | 56,2 | 36,6 | 40,8 | 32,9 | 43,1 | 48,3 | 44,3 | 62,8 | 61,9 |
| Gln | 90,1 | 114,4 | 117,9 | 67,0 | 109,0 | 72,4 | 91,6 | 92,2 | 69,1 | 110,9 | 122,0 |
| His | 46,0 | 75,7 | 97,2 | 10,9 | 11,7 | 12,1 | 33,6 | 22,5 | 38,2 | 39,3 | 72,3 |
| Gly | 4,5 | 3,9 | 8,3 | nd | 1,6 | nd | 3,1 | nd | 3,7 | 1,5 | 2,3 |
| Thr | 80,6 | 112,3 | 82,5 | 38,0 | 53,0 | 37,4 | 62,1 | 69,4 | 65,3 | 83,0 | 102,9 |
| Cit | nd | nd | 9,9 | nd | 4,7 | nd | 5,8 | nd | 6,1 | nd | nd |
| Arg | 252,1 | 232,5 | 312,5 | 95,9 | 267,0 | 214,1 | 231,7 | 189,2 | 238,3 | 370,5 | 236,8 |
| Ala | 103,8 | 120,2 | 80,1 | 52,8 | 17,9 | 21,4 | 57,0 | 86,0 | 63,3 | 45,5 | 124,3 |
| Gaba 1 | 76,5 | 59,7 | 44,4 | 28,9 | 26,7 | 33,5 | 20,6 | 22,2 | 27,1 | 53,1 | 35,4 |
| Tyr | 21,8 | 33,7 | 45,9 | 3,8 | 9,8 | nd | 17,7 | 8,2 | 23,2 | 19,4 | 27,4 |
| Val | 38,0 | 43,7 | 87,1 | 15,9 | 21,8 | 12,8 | 22,8 | 18,1 | 34,7 | 37,4 | 24,4 |
| Met | 8,5 | 11,5 | 18,5 | 0,4 | 4,3 | 0,1 | 0,7 | 1,3 | 2,2 | 2,8 | 23,5 |
| Trp | 21,5 | 11,2 | 18,3 | 5,5 | 7,6 | 3,9 | 7,9 | 1,1 | 8,8 | 17,9 | nd |
| Phe | 0,8 | 1,2 | 15,0 | nd | 4,3 | nd | 6,0 | nd | 6,5 | 0,5 | 0,4 |
| Ile | 13,0 | 17,0 | 45,9 | 6,2 | 13,1 | 4,8 | 12,2 | 5,1 | 18,2 | 14,7 | 12,2 |
| Leu | 35,9 | 28,0 | 56,6 | 8,7 | 15,5 | 5,0 | 14,8 | 7,8 | 21,7 | 17,7 | 21,0 |
| Orn 1 | nd | nd | 0,2 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| Lys | 14,3 | 13,3 | 15,5 | 0,7 | 3,3 | 1,9 | 6,3 | 5,8 | 8,1 | 7,6 | 11,8 |
| Pro | 1295,9 | 1175,6 | 1141,0 | 791,0 | 638,0 | 612,2 | 934,8 | 732,4 | 1014,1 | 1107,7 | 1043,9 |
| Pro/Arg | 5,1 | 5,1 | 3,7 | 8,2 | 2,4 | 2,9 | 4,0 | 3,9 | 4,3 | 3,0 | 4,4 |
| Az.Tot. | 2231,2 | 2215,1 | 2397,6 | 1215,9 | 1349,2 | 1122,3 | 1645,3 | 1380,3 | 1761,6 | 2066,4 | 2023,9 |
| Az.Ass. | 935,3 | 1039,5 | 1256,6 | 424,9 | 711,2 | 510,1 | 710,5 | 647,8 | 747,6 | 958,6 | 980,0 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira; **Asp** - Aspartato; **Glu** - Glutamato; **Asn** - Asparagina; **Ser** – Serina; **Gln** - Glutamina; **His** - Histidina; **Gly** - Glicina; **Thr** - Treonina; **Cit** - Citrulina; **Arg** - Arginina; **Ala** -Alanina; **Gaba 1** – γ -ácido aminobutírico; **Tyr** - Tirosina; **Val** - Valina; **Met** - Metionina; **Trp** - Triptofano; **Phe** - Fenilalanina; **Ile** - Isoleucina; **Leu** - Leucina; **Orn 1** - Ornitina; **Lys** - Lisina; **Pro** – Prolina; **nd** – não detectado; **Az.Tot.** – azoto total; **Az.Ass.** – azoto assimilável.

Quadro 6.4.a - Contributo dos grupos de origem metabólica para o total de aminoácidos (%) nos mostos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| | E | | P | | B | | Rd | | Rg | | V |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1999 |
| ① | 9,19 | 10,03 | 11,90 | 6,92 | 5,31 | 4,09 | 6,87 | 8,90 | 8,29 | 5,95 | 9,57 |
| ② | 6,61 | 8,12 | 7,26 | 8,52 | 11,11 | 9,39 | 8,19 | 10,18 | 6,44 | 8,41 | 9,09 |
| ③ | 5,10 | 6,90 | 5,79 | 5,00 | 7,31 | 5,68 | 5,68 | 7,14 | 5,35 | 5,57 | 7,63 |
| ④ | 70,83 | 65,13 | 62,63 | 75,29 | 71,17 | 76,14 | 73,15 | 68,94 | 73,08 | 73,05 | 64,76 |
| ⑤ | 1,98 | 2,08 | 3,30 | 0,77 | 1,61 | 0,35 | 1,92 | 0,67 | 2,19 | 1,83 | 1,37 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira
 ① - (Ala, Ile, Leu, Val, Lys); ② - (Ser, Gln); ③ - (Asp, Thr, Met); ④ - (Glu, Arg, Pro, Cit, Orn1);
 ⑤ - (Phe, Trp, Tyr)

Vinhos brancos:

Dos aminoácidos doseados nos diferentes vinhos brancos, a prolina é o mais abundante. Os vinhos da casta Perrum são os que apresentam menores quantidades deste aminoácido, de resto tal como havíamos verificado para os mostos. Dos restantes aminoácidos os mais abundantes são, em termos gerais, a arginina, a alanina, o ácido γ -aminobutírico e a lisina. A leucina, a asparagina e a histidina apresentam também valores, em média, superiores aos restantes aminoácidos. Estes vinhos são muito pobres em glutamina e metionina. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por outros autores, no estudo de vinhos da casta Cayetana (Valdés *et al.*, 1999) e da casta Riesling (Spayd *et al.*, 1994). Cabrita *et al.*, (1998), ao estudarem a influência de diferentes leveduras no perfil amínico de vinhos brancos alentejanos, obtiveram resultados semelhantes.

Os vinhos das mesmas castas nos dois anos em estudo (quadro 6.5) apresentam algumas diferenças assinaláveis. O vinho Roupeiro de 1998 apresenta-se mais rico do que o de 1997 devido aos teores de arginina, alanina ácido γ -aminobutírico triptofano e leucina. Os vinhos da casta Antão Vaz diferem entre si nos dois anos devido principalmente aos teores de asparagina, histidina e alanina. Os vinhos de Perrum apresentam um teor em prolina e ácido γ -aminobutírico muito diferente nos dois anos em estudo. Os vinhos de Arinto apresentam teores de arginina e alanina muito diferentes nos dois anos. Os vinhos Rabo de Ovelha apresentam diferenças nos teores de asparagina, histidina, treonina, alanina, fenilalanina e isoleucina.

Os vinhos da casta Roupeiro das diferentes sub-regiões (quadro 6.7) também apresentam algumas diferenças entre si. O vinho Roupeiro de Portalegre apresenta teores mais elevados nos aminoácidos livres em 1998 do que em 1997, principalmente de alanina e ácido γ -aminobutírico. O vinho Roupeiro de Redondo apresenta, entre os dois anos, diferenças nos teores de alanina, ácido γ -aminobutírico e prolina. Os vinhos de Reguengos e da Vidigueira apresentam teores muito semelhantes dos aminoácidos livres nos dois anos.

Vinhos tintos:

Nos vinhos tintos o aminoácido predominante volta a ser a prolina, encontrando-se também valores apreciáveis de alanina, arginina e lisina, logo seguidos dos teores de glutamato e do ácido γ -aminobutírico. Lehtonen (1996) considera que a prolina pode representar 30 a 80% do teor total de aminoácidos, e que logo a seguir à prolina, os aminoácidos mais abundante são a alanina, o ácido glutâmico e a glutamina, a arginina e o ácido γ -aminobutírico.

Entre os vinhos da mesma casta nos dois anos (quadro 6.6) podemos referir algumas diferenças. Os vinhos da casta Trincadeira em Évora apresentam teores muito diferentes de glutamina, glicina, ácido γ -aminobutírico, tirosina, metionina, leucina e prolina. Os vinhos da casta Castelão apresentam as maiores diferenças nos teores de arginina, alanina e tirosina. Os vinhos da casta Aragonez apresentam teores muito diferentes dos aminoácidos asparagina, histidina, arginina, alanina e ácido γ -aminobutírico. Os vinhos de Tinta Caiada apresentam-se

mais homogêneos nos teores em aminoácidos livres, porém, os teores de histidina, arginina, tirosina e valina são bastante diferentes. Os vinhos da casta Moreto diferem muito nos dois anos, sendo o vinho de 1998 muito pobre em quase todos os aminoácidos, com exceção da prolina.

Observando os vinhos da casta Trincadeira das diferentes sub-regiões (quadro 6.8), verifica-se que na mesma sub-região os vinhos apresentam teores de alguns aminoácidos muito diferentes nos dois anos em estudo. Os vinhos de Portalegre apresentam teores de arginina e alanina muito diferentes. Os vinhos de Borba têm teores de histidina e arginina muito diferentes nos dois anos. Os vinhos do Redondo apresentam grandes diferenças nos teores em arginina e prolina e os vinhos de Reguengos apresentam teores muito diferentes de glicina, arginina e prolina.

Vinhos brancos versus vinhos tintos:

Na figura 6.5 encontram-se os valores médios de azoto total e azoto assimilável para a totalidade dos vinhos brancos e tintos nos dois anos em estudo.

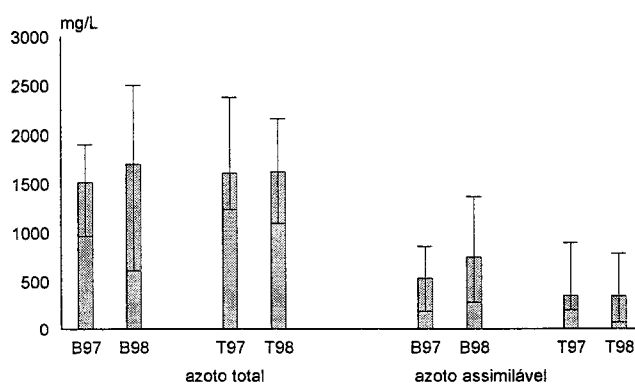


Figura 6.5 - Teores médios, máximos e mínimos de azoto total e azoto assimilável nos vinhos brancos e tintos.

Podemos verificar que, em termos médios, os teores encontrados para os vinhos tintos não parecem afectados pelo factor ano, mas no caso dos vinhos brancos nota-se um ligeiro aumento nos teores médios de azoto no ano de 1998. Os vinhos brancos de 1998 são também aqueles que apresentam uma maior amplitude de valores. A maior diferença dos teores médios de azoto aminado assimilável verificado entre os vinhos

tintos e brancos, mais elevados neste último caso, em relação à menor diferença observada no caso do azoto aminado total, deve-se essencialmente à prolina cujos teores são mais elevados nos vinhos tintos. Os vinhos tintos apresentam um valor médio de prolina de 1262 mg/L e os vinhos brancos apresentam um valor médio de 966 mg/L.

Mostos versus vinhos:

Se observarmos a composição em aminoácidos dos mostos de 1998 e a composição em aminoácidos dos vinhos do mesmo ano, verificamos que em todos eles o teor em azoto total é sempre inferior nos vinhos do que nos mostos que lhe deram origem. A prolina é o único aminoácido que apresenta valores por vezes superiores nos vinhos o que estará relacionado com o facto de ser um aminoácido que não é utilizado pelas leveduras de fermentação.

Quadro 6.5 – Os aminoácidos nos vinhos das diferentes castas brancas em Évora – Ensaio 1

| (mg/L) | R | | AV | | Pr | | A | | RO | |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Asp | 25,4 | 42,8 | 38,0 | 29,3 | 20,3 | 15,8 | 26,9 | 30,4 | 34,9 | 41,7 |
| Glu | 25,2 | 46,1 | 28,7 | 37,4 | 24,3 | 18,3 | 27,8 | 34,8 | 27,6 | 43,5 |
| Asn | 13,3 | 73,0 | 29,1 | 62,7 | 42,2 | 30,9 | 54,3 | 51,1 | 33,0 | 69,8 |
| Ser | 30,9 | 35,4 | 22,2 | 26,2 | 10,9 | 12,0 | 26,2 | 38,1 | 22,3 | 54,8 |
| Gln | 0,1 | 7,8 | 5,5 | 5,8 | 2,4 | 1,7 | 4,3 | 3,5 | 2,6 | 5,0 |
| His | 16,4 | 69,9 | 38,1 | 73,3 | 8,4 | 6,5 | 45,0 | 64,9 | 55,2 | 108,5 |
| Gly | 18,5 | 37,4 | 28,0 | 34,6 | 24,0 | 17,8 | 40,7 | 48,8 | 34,4 | 43,0 |
| Thr | 22,1 | 40,0 | 20,5 | 19,7 | 16,0 | 11,5 | 17,1 | 34,7 | 17,6 | 74,2 |
| Cit | 4,9 | 3,9 | 31,1 | 11,9 | 5,8 | 7,1 | 11,3 | 11,8 | 27,9 | 13,1 |
| Arg | 39,3 | 336,1 | 242,8 | 258,0 | 55,5 | 24,6 | 143,8 | 275,5 | 225,9 | 284,1 |
| Ala | 44,4 | 193,3 | 58,2 | 132,8 | 84,7 | 36,2 | 108,2 | 217,0 | 112,8 | 239,6 |
| Gaba 1 | 12,0 | 99,4 | 49,3 | 70,9 | 53,2 | 13,4 | 54,2 | 63,1 | 91,0 | 82,1 |
| Tyr | 14,8 | 31,1 | 19,7 | 19,9 | 14,8 | 12,6 | 37,6 | 29,1 | 16,0 | 61,6 |
| Val | 17,7 | 26,0 | 14,3 | 18,6 | 6,9 | 10,2 | 23,3 | 23,8 | 12,9 | 75,9 |
| Met | 7,3 | 10,4 | 7,1 | 4,5 | 3,4 | 0,6 | 6,5 | 1,3 | 6,6 | 9,2 |
| Trp | 3,4 | 20,6 | 12,9 | 12,2 | 15,6 | 4,4 | 17,8 | 10,7 | 21,6 | 15,6 |
| Phe | 11,8 | 14,6 | 9,6 | 9,9 | 4,6 | 5,4 | 12,3 | 9,9 | 7,4 | 42,5 |
| Ile | 13,8 | 13,4 | 11,4 | 12,7 | 4,7 | 5,0 | 10,6 | 9,0 | 8,9 | 26,5 |
| Leu | nd | 56,2 | 27,0 | 50,5 | 12,8 | 24,3 | 23,3 | 40,0 | 21,5 | 42,5 |
| Orn 1 | 4,9 | 10,4 | 53,0 | 38,4 | 17,2 | 6,0 | 31,2 | 20,3 | 39,2 | 14,1 |
| Lys | 63,3 | 46,5 | 49,7 | 36,0 | 26,1 | 22,1 | 44,5 | 38,8 | 37,0 | 19,8 |
| Pro | 1166,3 | 1152,5 | 1089,4 | 1095,7 | 623,0 | 326,8 | 1082,8 | 1206,8 | 1045,7 | 1134,3 |
| Az.Tot. | 1555,8 | 2366,6 | 1885,7 | 2060,8 | 1076,9 | 612,9 | 1849,6 | 2263,6 | 1902,1 | 2501,3 |
| Az.Ass. | 389,5 | 1214,1 | 796,3 | 965,1 | 453,9 | 286,1 | 766,8 | 1056,7 | 856,4 | 1367,0 |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha;

Asp - Aspartato; Glu - Glutamato; Asn - Asparagina; Ser – Serina; Gln - Glutamina; His - Histidina; Gly - Glicina; Thr - Treonina; Cit - Citrulina; Arg - Arginina; Ala -Alanina; Gaba 1 – γ -ácido aminobutírico; Tyr - Tirosina; Val - Valina; Met - Metionina; Trp - Triptofano; Phe - Fenilalanina; Ile - Isoleucina; Leu - Leucina; Orn 1 - Ornitina; Lys - Lisina; Pro – Prolina; nd – não detectado; Az.Tot. – azoto total; Az.Ass. – azoto assimilável.

Quadro 6.6 – Os aminoácidos nos vinhos das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| (mg/L) | T | | C | | Az | | TC | | M | |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Asp | 20,1 | 30,3 | 13,7 | 13,0 | 24,9 | 34,6 | 23,0 | 21,0 | 26,1 | 4,7 |
| Glu | 22,3 | 30,9 | 19,6 | 19,6 | 30,6 | 45,7 | 28,9 | 27,2 | 24,6 | 6,1 |
| Asn | 6,4 | 4,4 | 9,5 | 17,2 | 13,3 | 57,5 | 27,8 | 25,9 | 13,8 | 1,9 |
| Ser | 20,0 | 3,5 | 15,0 | 19,6 | 25,5 | 46,9 | 23,0 | 24,1 | 21,8 | 5,4 |
| Gln | 1,0 | 18,2 | nd | nd | nd | 0,9 | nd | 1,8 | 0,3 | 0,6 |
| His | 13,6 | 28,6 | 3,9 | nd | 2,0 | 55,9 | 22,0 | 0,2 | 1,1 | 0,7 |
| Gly | 16,9 | nd | 13,2 | 16,0 | 21,1 | 44,3 | 25,2 | 24,8 | 24,7 | 5,3 |
| Thr | 9,5 | 47,4 | 7,7 | 10,2 | 24,8 | 31,7 | 15,1 | 20,2 | 19,6 | 6,0 |
| Cit | 13,3 | 21,3 | 4,6 | 6,9 | 2,4 | 13,9 | 2,4 | 4,1 | 2,9 | 2,8 |
| Arg | 0,9 | nd | nd | 65,0 | 3,1 | 183,2 | 73,1 | 26,9 | 40,3 | nd |
| Ala | 50,1 | 46,9 | 24,7 | 0,1 | 42,1 | 0,1 | 44,2 | 37,8 | 37,6 | 6,8 |
| Gaba 1 | 12,9 | 2,7 | 14,4 | 17,8 | 15,9 | 85,4 | 24,0 | 26,0 | 22,3 | 4,5 |
| Tyr | 9,6 | 20,4 | 8,5 | 0,5 | 12,7 | 7,4 | 17,1 | 2,5 | 16,9 | nd |
| Val | 7,9 | 15,7 | 5,6 | 11,0 | 13,3 | 21,6 | 7,8 | 16,2 | 16,4 | 5,1 |
| Met | 3,8 | 1,0 | 3,3 | 1,5 | 7,0 | 8,0 | nd | 0,2 | 6,0 | nd |
| Trp | 5,2 | 7,3 | 4,8 | 4,3 | 4,6 | 13,4 | 5,5 | 7,8 | 6,2 | 3,4 |
| Phe | 4,0 | 5,9 | 3,0 | 4,6 | 7,6 | 12,4 | 5,0 | 6,4 | 7,1 | nd |
| Ile | 5,9 | 8,6 | 4,2 | 5,6 | 11,5 | 12,9 | 8,4 | 8,3 | 12,4 | 2,2 |
| Leu | 13,8 | 40,3 | 18,8 | 15,9 | 46,8 | 44,3 | 27,5 | 32,5 | 38,3 | 6,0 |
| Orn 1 | 3,1 | nd | 1,1 | nd | nd | 0,5 | 2,8 | nd | nd | nd |
| Lys | 31,3 | 48,5 | 26,6 | 26,1 | 44,3 | 60,1 | 50,4 | 39,6 | 48,6 | 7,8 |
| Pro | 1090,3 | 1511,7 | 1172,9 | 950,5 | 1376,6 | 1157,1 | 1274,9 | 1381,9 | 1591,1 | 1026,7 |
| Az.Tot. | 1361,9 | 1893,7 | 1375,1 | 1205,5 | 1730,0 | 1937,8 | 1708,2 | 1735,5 | 1978,1 | 1096,2 |
| Az.Ass. | 271,6 | 382,0 | 13,7 | 255,0 | 353,5 | 780,7 | 433,2 | 353,6 | 387,0 | 69,4 |

Legenda: T – Trincadeira; Az – Aragonez; C – Castelão; TC - Tinta Caiada; M – Moreto; Asp - Aspartato; Glu - Glutamato; Asn - Asparagina; Ser – Serina; Gln - Glutamina; His - Histidina; Gly - Glicina; Thr - Treonina; Cit - Citrulina; Arg - Arginina; Ala -Alanina; Gaba 1 – γ -ácido aminobutírico; Tyr - Tirosina; Val - Valina; Met - Metionina; Trp - Triptofano; Phe - Fenilalanina; Ile - Isoleucina; Leu - Leucina; Orn 1 - Ornitina; Lys - Lisina; Pro – Prolina; nd – não detectado; Az.Tot. – azoto total; Az.Ass. – azoto assimilável.

Quadro 6.7 – Os aminoácidos nos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| (mg/L) | E | | P | | B | Rd | | Rg | | V | |
|---------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Asp | 25,4 | 42,8 | 11,3 | 25,3 | 19,6 | 25,8 | 20,8 | 19,9 | 11,9 | 31,9 | 26,1 |
| Glu | 25,2 | 46,1 | 13,7 | 34,0 | 20,1 | 27,7 | 23,3 | 23,1 | 15,2 | 29,1 | 27,1 |
| Asn | 13,3 | 73,0 | 12,5 | 51,6 | 20,7 | 24,5 | 44,1 | 15,6 | 22,3 | 25,5 | 49,9 |
| Ser | 30,9 | 35,4 | 13,9 | 18,9 | 22,5 | 22,1 | 19,4 | 21,1 | 21,4 | 38,8 | 28,4 |
| Gln | 0,1 | 7,8 | 1,5 | 4,0 | 1,1 | 0,2 | 1,3 | 1,7 | 1,5 | 1,2 | 1,3 |
| His | 16,4 | 69,9 | 7,2 | 10,8 | 11,8 | 30,9 | 17,0 | 17,7 | 20,5 | 30,8 | 47,0 |
| Gly | 18,5 | 37,4 | 10,1 | 23,1 | 14,9 | 25,2 | 25,7 | 14,2 | 14,6 | 30,2 | 30,3 |
| Thr | 22,1 | 40,0 | 10,8 | 15,7 | 7,4 | 12,1 | 16,0 | 17,5 | 13,9 | 25,1 | 21,4 |
| Cit | 4,9 | 3,9 | 5,8 | 7,8 | 5,2 | 11,2 | 7,4 | 4,7 | 6,6 | 9,4 | 8,4 |
| Arg | 39,3 | 336,1 | 15,4 | 19,0 | 51,8 | 67,7 | 41,5 | 32,9 | 40,3 | 128,4 | 116,9 |
| Ala | 44,4 | 193,3 | 11,5 | 122,5 | 39,1 | 10,9 | 47,8 | 49,1 | 36,7 | 79,1 | 28,8 |
| Gaba 1 | 12,0 | 99,4 | 6,9 | 51,4 | 8,5 | 69,0 | 8,9 | 20,6 | 11,3 | 14,0 | 23,6 |
| Tyr | 14,8 | 31,1 | 6,5 | 20,1 | 10,0 | 18,6 | 13,0 | 12,6 | 9,2 | 20,2 | 17,8 |
| Val | 17,7 | 26,0 | 5,4 | 16,6 | 8,9 | 12,9 | 11,7 | 10,4 | 11,2 | 23,6 | 22,5 |
| Met | 7,3 | 10,4 | 3,6 | 2,8 | 5,0 | 6,6 | 3,7 | 5,4 | 1,4 | 11,9 | 4,1 |
| Trp | 3,4 | 20,6 | 3,9 | 11,5 | 3,4 | 3,4 | 4,1 | 3,4 | 4,0 | 3,4 | 6,0 |
| Phe | 11,8 | 14,6 | 3,8 | 9,2 | 8,8 | 10,6 | 8,2 | 8,6 | 5,8 | 15,3 | 12,0 |
| Ile | 13,8 | 13,4 | 4,2 | 8,3 | 6,8 | 10,0 | 9,4 | 8,1 | 7,4 | 18,6 | 14,7 |
| Leu | Nd | 56,2 | 12,3 | 35,7 | 23,3 | 26,0 | 40,5 | 23,3 | 30,0 | 47,2 | 58,9 |
| Orn 1 | 4,9 | 10,4 | 2,0 | 7,8 | 7,9 | 22,4 | 6,0 | 8,3 | 1,9 | 18,9 | 11,3 |
| Lys | 63,3 | 46,5 | 27,0 | 17,2 | 44,6 | 51,2 | 31,2 | 44,5 | 28,4 | 81,6 | 53,3 |
| Pro | 1166,3 | 1152,5 | 775,4 | 894,8 | 847,6 | 1016,2 | 854,5 | 987,5 | 827,0 | 1186,9 | 1053,9 |
| Az.Tot. | 1555,8 | 2366,6 | 964,8 | 1408,2 | 1189,1 | 1505,4 | 1255,7 | 1341,2 | 1142,6 | 1871,1 | 1663,6 |
| Az.Ass. | 389,5 | 1214,1 | 189,4 | 513,4 | 341,5 | 489,2 | 401,2 | 362,6 | 315,7 | 684,2 | 609,8 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira;

Asp - Aspartato; Glu - Glutamato; Asn - Asparagina; Ser – Serina; Gln - Glutamina; His - Histidina; Gly - Glicina; Thr - Treonina; Cit - Citrulina; Arg - Arginina; Ala -Alanina; Gaba 1 – γ -ácido aminobutírico; Tyr - Tirosina; Val - Valina; Met - Metionina; Trp - Triptofano; Phe - Fenilalanina; Ile - Isoleucina; Leu - Leucina; Orn 1 - Ornitina; Lys - Lisina; Pro – Prolina; nd – não detectado; Az.Tot. – azoto total; Az.Ass. – azoto assimilável.

Quadro 6.8 – Os aminoácidos nos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| (mg/L) | E | | P | | B | | Rd | | Rg | | V |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 |
| Asp | 20,1 | 30,3 | 32,4 | 36,1 | 13,3 | 3,4 | 18,1 | 22,0 | 18,9 | 19,9 | 31,5 |
| Glu | 22,3 | 30,9 | 29,8 | 42,6 | 18,3 | 8,4 | 20,9 | 18,7 | 15,6 | 16,4 | 28,6 |
| Asn | 6,4 | 4,4 | 14,9 | 35,2 | 13,4 | 7,7 | 0,7 | 3,6 | 7,5 | 12,1 | 1,7 |
| Ser | 20,0 | 3,5 | 27,0 | 45,0 | 14,7 | 7,9 | 14,8 | 17,7 | 15,2 | 19,1 | 27,1 |
| Gln | 1,0 | 18,2 | 0,1 | 0,4 | 0,4 | 0,9 | 0,2 | nd | 0,1 | 2,0 | 0,3 |
| His | 13,6 | 28,6 | 3,2 | 46,9 | 51,4 | nd | 9,5 | 14,2 | nd | nd | 68,2 |
| Gly | 16,9 | nd | 24,0 | 43,4 | 7,9 | 7,5 | 16,6 | 17,3 | nd | 19,2 | 38,5 |
| Thr | 9,5 | 47,4 | 15,9 | 35,9 | 8,8 | 8,1 | 8,3 | 13,7 | 24,8 | 15,6 | 21,2 |
| Cit | 13,3 | 21,3 | 2,1 | 3,0 | 2,1 | 3,2 | 10,1 | 2,7 | 16,2 | 4,0 | 43,8 |
| Arg | 0,9 | nd | 1,0 | 18,4 | nd | 10,0 | nd | 49,4 | nd | 58,4 | 181,0 |
| Ala | 50,1 | 46,9 | 32,4 | 152,2 | 16,4 | 2,0 | 37,3 | 10,2 | 27,6 | 2,7 | 91,8 |
| Gaba 1 | 12,9 | 2,7 | 15,3 | 30,1 | 9,6 | 4,5 | 9,4 | 12,3 | 12,9 | 10,3 | 105,7 |
| Tyr | 9,6 | 20,4 | 6,0 | 3,5 | 8,1 | nd | 10,1 | 1,6 | 10,6 | 0,5 | 24,3 |
| Val | 7,9 | 15,7 | 5,2 | 20,0 | 10,9 | 5,6 | 6,5 | 10,6 | 12,7 | 13,1 | 16,6 |
| Met | 3,8 | 1,0 | 9,2 | 1,7 | 1,1 | nd | 3,0 | nd | 2,7 | nd | 6,4 |
| Trp | 5,2 | 7,3 | 5,4 | 11,7 | 4,4 | 4,4 | 4,5 | 5,0 | 5,0 | 5,2 | 27,2 |
| Phe | 4,0 | 5,9 | 5,1 | 7,2 | 3,7 | 0,2 | 3,8 | 3,1 | 5,4 | 4,9 | 9,6 |
| Ile | 5,9 | 8,6 | 7,1 | 9,6 | 5,1 | 2,7 | 4,1 | 5,6 | 7,2 | 7,2 | 11,6 |
| Leu | 13,8 | 40,3 | 27,2 | 33,0 | 24,9 | 11,5 | 9,7 | 23,7 | 30,2 | 33,5 | 25,1 |
| Orn 1 | 3,1 | nd | 1,8 | nd | 1,2 | nd | 3,3 | nd | nd | nd | 73,6 |
| Lys | 31,3 | 48,5 | 37,8 | 54,5 | 24,1 | 13,3 | 28,1 | 26,8 | 30,5 | 37,5 | 59,0 |
| Pro | 1090,3 | 1511,7 | 1366,3 | 1527,7 | 1092,2 | 1062,6 | 1017,8 | 1342,2 | 1050,2 | 1506,4 | 1485,1 |
| Az.Tot. | 1361,9 | 1893,7 | 1668,2 | 2158,1 | 1331,9 | 1163,8 | 1236,7 | 1600,4 | 1293,5 | 1788,1 | 2378,0 |
| Az.Ass. | 271,6 | 382,0 | 301,9 | 630,4 | 239,8 | 101,2 | 218,9 | 258,2 | 243,2 | 281,8 | 892,9 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira;

Asp - Aspartato; Glu - Glutamato; Asn - Asparagina; Ser – Serina; Gln - Glutamina; His - Histidina; Gly - Glicina; Thr - Treonina; Cit - Citrulina; Arg - Arginina; Ala -Alanina; Gaba 1 – γ -ácido aminobutírico; Tyr - Tirosina; Val - Valina; Met - Metionina; Trp - Triptofano; Phe - Fenilalanina; Ile - Isoleucina; Leu - Leucina; Orn 1 - Ornitina; Lys - Lisina; Pro – Prolina; nd – não detectado; Az.Tot. – azoto total; Az.Ass. – azoto assimilável.

Ao estudar o teor em prolina de vinhos italianos Castino *et al.*, (1981) também referem serem os vinhos tintos mais ricos que os vinhos brancos em prolina. A justificação poderá estar no facto de a prolina existente nos vinhos provir das películas e sumo das uvas e no caso dos vinhos tintos a fermentação ocorrer na presença das películas e haver uma maior libertação de prolina para o meio ao contrário dos vinhos brancos em que só o sumo das uvas pode fornecer a prolina (Ough, 1968).

Os vinhos brancos estudados apresentam teores em aminoácidos totais variando entre 612,9 mg/L e 2501,3 mg/L com uma média de 1605,7 mg/L. Os vinhos tintos estudados apresentam um teor médio de aminoácidos totais de 1613,0 mg/L, variando entre 1236,7 mg/L e 2378 mg/L. Os teores de azoto aminado assimilável nos vinhos brancos é superior ao dos

vinhos tintos, o que pode estar relacionado com a ocorrência da fermentação maloláctica nos vinhos tintos. Soufleros *et al.*, (1998) ao estudarem a influência da fermentação maloláctica no perfil de aminoácidos assimiláveis em vinhos tintos, concluíram que os teores médios diminuíram de 371 mg/L para 239 mg/L.

Os compostos indicados nas tabelas anteriores foram submetidos a uma análise em componentes principais. Na figura 6.6, que a seguir se apresenta, encontram-se as projecções dos vinhos em estudo e dos aminoácidos no plano definido pelas duas primeiras componentes principais.

No caso dos vinhos, a primeira componente principal explica-nos 53,6% da variância existente entre os nossos vinhos, e a segunda componente principal explica-nos apenas 11,7% da variância total. As variáveis localizam-se todas na parte negativa do primeiro eixo. Excepto os aminoácidos glicina, citrulina, metionina, leucina, ornitina, lisina e prolina, todos os restantes contribuem para a parte negativa do primeiro eixo com coeficientes de correlação variando entre $-0,711$ e $-0,892$. À parte negativa do segundo eixo estão mais associados os aminoácidos ornitina (20) e citrulina (9), com coeficientes de correlação de $-0,763$ e $-0,722$. Os dois vinhos de cada casta Antão Vaz, Arinto, Perrum, Castelão e Tinta Caiada, situam-se no mesmo quadrante independentemente do ano de produção, o que sugere que nestes vinhos o factor casta terá eventualmente tido mais influência que o factor ano em relação ao perfil dos vinhos em aminoácidos livres. Os restantes vinhos do ensaio 1 (castas provenientes de uma vinha em Évora) demonstram ser bastante diferentes quanto ao perfil em aminoácidos livres, visto localizarem-se em quadrantes diferentes. Neste caso não é possível estabelecer um padrão nem quanto à casta nem quanto ao ano. Em relação aos vinhos Roupeiro e Trincadeira verifica-se que não é possível agrupar os vinhos em função da casta que lhes deu origem, mas é possível salientar alguns aspectos interessantes.

Os quatro vinhos provenientes de Reguengos encontram-se localizados todos no quadrante definido pelas partes positivas das duas componentes principais. É lícito supor que neste caso quer o factor casta quer o factor ano tiveram menor influência nas características dos vinhos, que o factor sub-região. Os dois vinhos Roupeiro da Vidigueira, localizam-se no mesmo quadrante, aparentando características semelhantes e independentes do ano, e em clara oposição à localização do vinho Trincadeira da mesma sub-região. Neste caso a segunda componente principal separa estes vinhos em função da casta. Já no caso dos vinhos de Borba a separação é feita em função do ano, encontrando-se os dois vinhos de 1997 na parte positiva da segunda componente e o vinho de 1998 na parte negativa do mesmo eixo. O mesmo acontece com os vinhos de Redondo, que embora encontrando-se em três quadrantes se encontram separados em função do ano pela segunda componente principal. Os vinhos de Portalegre apresentam-se bastante diferentes, mas separados em função da casta pela segunda componente principal e em função do ano pela primeira componente principal.

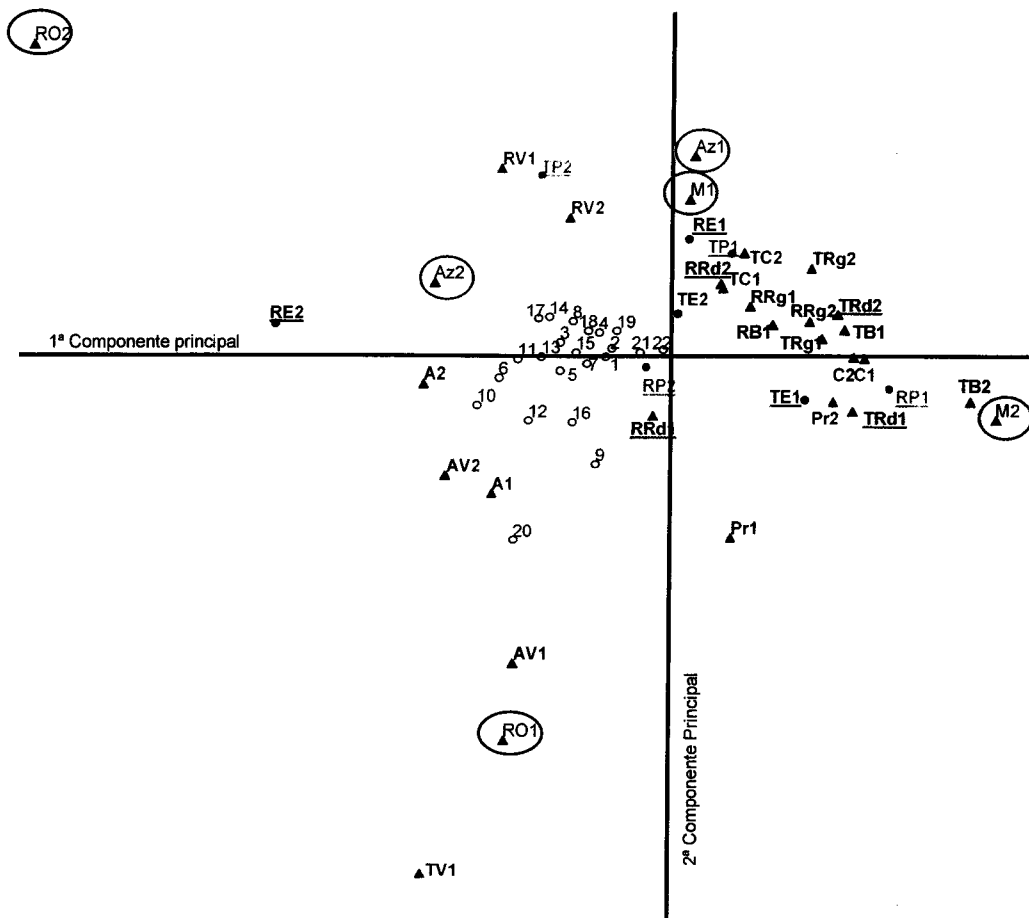


Figura 6.6 – Projecção dos vinhos e dos aminoácidos no plano definido pelas duas primeiras componentes principais

Legenda: vinhos: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira; R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha; T – Trincadeira; Az – Aragonez; C – Castelão; TC - Tinta Caiada; M – Moreto; 1 – 1997; 2 - 1998

Aminoácidos: 1 - Aspartato; 2 - Glutamato; 3 - Asparagina; 4 – Serina; 5 - Glutamina; 6 - Histidina; 7 - Glicina; 8 - Treonina; 9 - Citrulina; 10 - Arginina; 11 -Alanina; 12 – γ -ácido aminobutírico; 13 - Tirosina; 14 - Valina; 15 - Metionina; 16 - Triptofano; 17 - Fenilalanina; 18 - Isoleucina; 19 - Leucina; 20 - Ornitina; 21 - Lisina; 22 – Prolina.

Vasconcelos e Chaves das Neves (1989) ao estudarem o perfil em aminoácidos de vinhos elementares alentejanos não conseguiram separar os vinhos da casta Roupeiro e Rabo-de-Ovelha, embora o tenham conseguido no caso dos vinhos das castas Manteúdo e Tamarez. Em relação às castas tintas estes autores agruparam os vinhos Trincadeira e Castelão por um lado e Aragonez e Moreto por outro, estes dois últimos apresentando-se bastante similares, mas bastante dispersos no plano definido pelas duas primeiras componentes principais. No nosso caso, a quase totalidade dos vinhos Trincadeira em estudo e os vinhos Castelão encontram-se todos na parte positiva do primeiro eixo, denotando também algumas similaridades.

VI.3.3. As aminas nas uvas

Nos quadro 6.9 a 6.12 encontram-se os valores doseados para as diferentes aminas detectadas nos mostos.

Quadro 6.9 - As aminas nos mostos das diferentes castas brancas em Évora– Ensaio 1

| (mg/L) | R | | AV | | Pr | | A | | RO | |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| Etila | 2,6 | 1,7 | 1,9 | 0,6 | 4,9 | 0,8 | 1,0 | 1,8 | 1,1 | 1,5 |
| Tira | 0,1 | nd | nd | nd | nd | nd | 0,4 | nd | 0,4 | nd |
| Put | 4,7 | 2,0 | 4,1 | 1,5 | 0,8 | nd | 3,8 | 2,0 | 5,6 | 4,4 |
| Fen | 1,0 | nd | 0,1 | nd | 0,9 | nd | 0,1 | nd | 0,2 | nd |
| Eta | 26,2 | 14,5 | 17,3 | 14,1 | 12,1 | 12,6 | 20,2 | 16,5 | 20,9 | 12,5 |
| Metila | 8,1 | 3,5 | 7,0 | 6,4 | 3,3 | 3,4 | 13,2 | 8,5 | 9,4 | 3,9 |
| Total | 42,7 | 21,7 | 30,4 | 22,6 | 22,0 | 16,8 | 38,7 | 28,8 | 37,6 | 22,3 |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha; Etila – etilamina; Tira – tiramina; Put – putrescina; Fen - feniletilamina ; Eta – etanolamina; Metila – metilamina; nd - não detectado

Quadro 6.10 - As aminas nos mostos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| (mg/L) | E | | P | | B | | Rd | | Rg | | V | |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| Etila | 2,6 | 1,7 | 1,8 | 1,3 | nd | 0,2 | 2,2 | 2,4 | 1,4 | 1,5 | 3,8 | 1,4 |
| Tira | 0,1 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 0,2 | nd |
| Put | 4,7 | 2,0 | 4,3 | 5,2 | 0,5 | 0,2 | 4,2 | 3,6 | 4,0 | 1,9 | 6,7 | 4,1 |
| Try | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 0,9 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Fen | 1,0 | nd | nd | nd | 0,2 | nd | 0,3 | nd | 0,4 | nd | 3,6 | nd |
| Eta | 26,2 | 14,5 | 16,1 | 14,4 | 13,2 | 11,1 | 18,0 | 13,0 | 13,2 | 14,6 | 18,5 | 14,2 |
| Metila | 8,1 | 3,5 | 4,6 | 3,8 | 2,2 | 1,3 | 5,7 | 3,3 | 2,6 | 1,7 | 6,4 | 3,7 |
| Total | 42,7 | 21,7 | 26,8 | 24,7 | 16,1 | 12,8 | 31,3 | 22,3 | 21,6 | 19,7 | 39,2 | 23,4 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira; Etila – etilamina; Tira – tiramina; Put – putrescina; Try – triptamina; Fen - feniletilamina ; Eta – etanolamina; Metila – metilamina; nd - não detectado

A etanolamina representa quase 50% do total das aminas detectadas nos mostos em estudo, sendo sempre a mais abundante. A etilamina e a metilamina são as outras aminas alifáticas que foram doseadas nestes mostos. Das poliaminas alifáticas, apenas a putrescina foi detectada sistematicamente em todas as amostras. Buteau *et al.*, (1984) ao estudar a biogénese das aminas em vinhos Villard Noir, referem que nos mostos não detectaram putrescina ou cadaverina, mas por outro lado, Aerny (1985) afirma que estas aminas estão presentes nas uvas e nos mostos. No presente estudo em nenhum mosto branco foi detectado cadaverina mas em três mostos tintos esta amina foi detectada. Também a histamina e a tiramina só ocasionalmente foram detectadas, mas a sua presença nos mostos já foi constatada por outros autores (Buteau *et al.*, 1984) (Vidal-Carou *et al.*, 1990). Fernandes e

Ferreira (2000) encontraram valores de 0,053 mg/L de β -feniletilamina, 0,052 mg/L de tiramina, 2,118 mg/L de putrescina, e 0,160 mg/L de cadaverina em mostos da região do vinho do Porto.

Quadro 6.11 - As aminas nos mostos das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| (mg/L) | T | | C | | Az | | TC | | M | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 |
| Etila | 6,0 | 1,9 | 1,2 | 0,8 | 1,1 | 2,5 | 3,8 | 1,8 | 1,2 | 0,9 |
| Put | 6,7 | 5,3 | 2,0 | 3,1 | 2,4 | 1,1 | 7,3 | 4,4 | 2,3 | 2,0 |
| Cad | nd | nd | nd | nd | 1,3 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Fen | nd | nd | nd | nd | 0,1 | nd | 0,7 | nd | nd | nd |
| Hista | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 2,4 | nd | nd | nd |
| Eta | 19,0 | 18,6 | 11,5 | 14,6 | 16,4 | 12,8 | 21,8 | 17,3 | 10,8 | 10,7 |
| Metila | 2,6 | 5,2 | 2,3 | 4,9 | 6,6 | 5,3 | 5,1 | 3,2 | 2,1 | 3,0 |
| Total | 34,3 | 31,0 | 17,0 | 23,4 | 27,9 | 21,7 | 41,1 | 26,7 | 16,4 | 16,6 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC - Tinta Caiada; M – Moreto;

Etila – etilamina; Put – putrescina; Cad – cadaverina; Fen – feniletilamina; Hista – histamina; Eta – etanolamina; Metila – metilamina; nd - não detectado

Quadro 6.12 - As aminas nos mostos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| (mg/L) | E | | P | | B | | Rd | | Rg | | V |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1998 | 1999 | 1999 |
| Etila | 6,0 | 1,9 | 2,6 | 2,6 | n,d, | 1,7 | 1,6 | 2,0 | 3,3 | 1,2 | 1,5 |
| Put | 6,7 | 5,3 | 7,4 | 6,5 | 1,2 | 1,1 | 4,6 | 4,1 | 6,8 | 5,8 | 8,2 |
| Cad | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 0,8 | nd | 0,9 | nd | nd |
| Try | nd | nd | nd | nd | 0,5 | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| Fen | nd | nd | 0,2 | nd | 0,3 | nd | 0,1 | nd | 0,2 | nd | nd |
| Eta | 19,0 | 18,6 | 25,0 | 14,7 | 9,4 | 8,6 | 16,8 | 14,7 | 7,8 | 15,9 | 17,2 |
| Metila | 2,6 | 5,2 | 6,7 | 2,7 | 3,0 | 3,6 | 4,3 | 2,7 | 4,2 | 3,1 | 3,4 |
| Total | 34,3 | 31,0 | 41,9 | 26,5 | 14,4 | 15,0 | 28,2 | 23,5 | 23,2 | 26,0 | 30,3 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira;

Etila – etilamina; Put – putrescina; Cad – cadaverina; Try – triptamina; Fen - feniletilamina ; Eta – etanolamina; Metila – metilamina; nd - não detectado

VI.3.4. As aminas biogénicas nos vinhos

Nos quadros 6.13 a 6.16 estão indicados os valores encontrados para as 10 aminas em estudo nos diferentes vinhos.

Em nenhum dos vinhos estudados foi detectada triptamina ou isoamilamina.

Os teores em aminas dos vinhos são superiores aos teores encontrados nos mostos. À semelhança do que se havia constatado para os mostos a amina mais abundante em todos os vinhos brancos é a etanolamina, que representa quase 50% do total das aminas doseadas. A histamina é a segunda amina mais abundante seguida da putrescina.

Quadro 6.13 – As aminas biogénicas nos vinhos das diferentes castas brancas em Évora – Ensaio 1

| (mg/L) | R | | AV | | Pr | | A | | RO | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Etila | 1,2 | 2,3 | 2,6 | 1,8 | 1,0 | 0,6 | 2,3 | 1,0 | 3,1 | 1,4 |
| Tira | nd | nd | nd | 0,2 | nd | 0,2 | nd | 0,2 | nd | 0,2 |
| Put | 4,1 | 4,2 | 3,6 | 3,5 | 2,5 | 1,5 | 2,7 | 3,7 | 7,4 | 5,8 |
| Cad | 0,2 | 1,1 | 0,8 | 0,6 | 1,0 | 0,6 | 1,3 | 0,7 | 0,8 | 0,8 |
| Fen | 0,3 | 0,2 | 0,5 | nd | 0,5 | 0,6 | 0,5 | nd | 0,5 | nd |
| Hista | 9,3 | 13,5 | 8,6 | 6,7 | 10,3 | 7,7 | 13,7 | 16,5 | 8,8 | 18,2 |
| Eta | 16,3 | 22,3 | 16,6 | 19,0 | 17,5 | 11,1 | 20,6 | 18,6 | 20,0 | 19,5 |
| Metila | 0,8 | 0,7 | 0,3 | 1,8 | 0,3 | 0,2 | 1,0 | 0,7 | 0,3 | 2,9 |
| Total | 32,2 | 44,3 | 33,0 | 33,6 | 33,1 | 22,5 | 42,1 | 41,4 | 40,9 | 48,8 |

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha; Etila – etilamina; Tira – tiramina; Put – putrescina; Cad – cadaverina; Fen - feniletilamina; Hista – histamina; Eta – etanolamina; Metila – metilamina; nd - não detectado

Quadro 6.14 – As aminas biogénicas nos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| (mg/L) | E | | P | | B | Rd | | Rg | | V | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Etila | 1,2 | 2,3 | 1,2 | 1,9 | 0,8 | 3,0 | 2,4 | 1,3 | 1,2 | 0,1 | 3,2 |
| Tira | nd | nd | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Put | 4,1 | 4,2 | 3,6 | 1,0 | 2,9 | 7,6 | 4,1 | 5,5 | 4,8 | 5,7 | 6,9 |
| Cad | 0,2 | 1,1 | 0,8 | 0,6 | 0,1 | 0,2 | 0,7 | 0,2 | 0,7 | 0,2 | 0,7 |
| Fen | 0,3 | 0,2 | 0,5 | 0,6 | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 0,3 | 0,5 | 0,3 | 0,5 |
| Hista | 9,3 | 13,5 | 5,1 | 10,3 | 7,7 | 14,2 | 7,0 | 8,6 | 6,6 | 13,9 | 6,8 |
| Eta | 16,3 | 22,3 | 12,2 | 13,6 | 14,8 | 18,3 | 17,8 | 15,2 | 15,3 | 21,0 | 21,0 |
| Metila | 0,8 | 0,7 | 0,3 | 0,2 | 0,7 | 1,2 | 0,2 | 0,9 | 0,3 | 1,1 | 0,3 |
| Total | 32,2 | 44,3 | 24,1 | 28,4 | 27,5 | 45,0 | 32,9 | 32,2 | 29,6 | 42,5 | 39,6 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira; Etila – etilamina; Tira – tiramina; Put – putrescina; Cad – cadaverina; Fen - feniletilamina ; Hista – histamina; Eta – etanolamina; Metila – metilamina; nd - não detectado

Já no que respeita aos vinhos tintos as aminas mais abundantes são a etanolamina, a putrescina e a histamina, havendo alguns casos em que a putrescina é a amina mais abundante. Glória *et al.*, (1998) referem que em vinhos das castas Pinot Noir e Cabernet Sauvignon a amina doseada em maior quantidade foi a putrescina.

Nos vinhos do presente estudo nota-se ainda uma diferença entre os dois anos e essa diferença é da responsabilidade da putrescina. Poderá aqui ser interessante referir o facto de no ano de 1997 apenas a casta Moreto apresentar um valor em putrescina superior ao ano de 1998 e ter sido a única casta a ser vindimada após uma chuvada. Já no ano de 1998 quase todas as vindimas foram precedidas de chuva.

A cadaverina, a tiramina e a histamina, que não foram detectadas nos mostos, encontram-se presentes nos vinhos.

Quadro 6.15 - As aminas nos vinhos das diferentes castas tintas em Évora – Ensaio 1

| (mg/L) | T | | C | | Az | | TC | | M | |
|--------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 |
| Etila | 4,4 | 6,3 | 1,0 | 1,3 | 2,9 | 6,7 | 5,5 | 7,0 | 3,0 | 0,4 |
| Tira | nd | 6,3 | nd | 4,1 | nd | 5,4 | nd | 5,3 | 0,1 | 1,3 |
| Put | 5,9 | 24,2 | 4,4 | 10,2 | 12,9 | 65,0 | 9,9 | 23,2 | 27,2 | 2,4 |
| Cad | 2,2 | 0,9 | 1,2 | 0,8 | 1,4 | 1,9 | 1,2 | 0,7 | 1,3 | 0,6 |
| Fen | 0,7 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Hista | 8,3 | 21,2 | 15,2 | 12,8 | nd | nd | 21,1 | 6,1 | 11,1 | nd |
| Eta | 19,1 | 26,5 | 16,8 | 20,9 | 18,0 | 27,6 | 26,0 | 27,3 | 19,6 | 11,1 |
| Metila | 0,3 | 0,5 | n,d, | 0,5 | 0,2 | 1,3 | 0,1 | 0,4 | 3,2 | n,d, |
| Total | 40,9 | 86,0 | 38,8 | 50,8 | 35,6 | 108,1 | 64,2 | 70,1 | 65,6 | 15,9 |

Legenda: T – Trincadeira; C – Castelão; Az – Aragonez; TC - Tinta Caiada; M – Moreto;
 Etila – etilamina; Tira – tiramina; Put – putrescina; Cad – cadaverina; Fen - feniletilamina;
 Hista – histamina; Eta – etanolamina; Metila – metilamina; nd - não detectado

Quadro 6.16 - As aminas nos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

| (mg/L) | E | | P | | B | | Rd | | Rg | | V |
|--------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 | 1998 | 1997 |
| Etila | 4,4 | 6,3 | 8,7 | 8,6 | 1,0 | 0,5 | 1,9 | 3,6 | 2,5 | 5,1 | 7,0 |
| Tira | nd | 6,3 | nd | 7,5 | nd | 2,2 | 0,5 | 4,3 | 0,1 | 6,0 | 0,4 |
| Put | 5,9 | 24,2 | 1,3 | 35,3 | 2,3 | 5,1 | 3,7 | 9,6 | 5,2 | 15,7 | 7,9 |
| Cad | 2,2 | 0,9 | 1,4 | 1,2 | 1,3 | 0,7 | 1,4 | 0,9 | 1,2 | 1,1 | 2,7 |
| Fen | 0,7 | nd | 0,2 | 0,2 | nd | 0,1 | 0,7 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,9 |
| Hista | 8,3 | 21,2 | nd | 15,8 | nd | nd | 6,2 | 6,2 | nd | n,d | 8,3 |
| Eta | 19,1 | 26,5 | 19,2 | 34,3 | 11,3 | 13,3 | 12,9 | 19,9 | 12,2 | 21,6 | 25,4 |
| Metila | 0,3 | 0,5 | nd | 0,7 | nd | nd | 0,3 | 0,1 | nd | 0,1 | 0,3 |
| Total | 40,9 | 85,9 | 30,8 | 103,6 | 15,9 | 21,9 | 27,6 | 44,8 | 21,4 | 49,7 | 52,9 |

Legenda: E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd - Redondo; Rg - Reguengos; V – Vidigueira;
 Etila – etilamina; Tira – tiramina; Put – putrescina; Cad – cadaverina; Fen - feniletilamina;
 Hista – histamina; Eta – etanolamina; Metila – metilamina; nd - não detectado

Os vinhos tintos apresentam teores médios das aminas doseadas superiores aos vinhos brancos, resultado que, segundo Vidal-Carou *et al.*, (1990) está de acordo com o trabalho de vários autores. Soufleros *et al.*, (1998) referem um aumento de 5 mg/L para 35 mg/L do teor das aminas biogénicas depois da fermentação maloláctica ocorrer. Esta poderá ser uma das explicações para o facto de os vinhos tintos apresentarem, em média, teores mais elevados de aminas. A presença de tiramina nos vinhos, que não havia sido detectada nos mostos, não é de estranhar uma vez que a sua formação durante a fermentação alcoólica já foi referida por outros autores (Rivas-Gonzalo *et al.*, 1983) (Vidal-Carou *et al.*, 1990). Também durante a fermentação maloláctica pode ocorrer a formação de tiramina, e também de histidina, (Vidal-Carou *et al.*, 1990), e de facto os valores médios, destas duas aminas nos vinhos tintos são superiores aos valores médios nos vinhos brancos.

A figura 6.7 mostra os valores médios das aminas encontradas na totalidade dos vinhos brancos e tintos nos dois anos em estudo, num total de 39 vinhos brancos e 39 vinhos tintos, e

permite-nos visualizar que efectivamente os vinhos tintos têm um teor mais elevado em aminas que os vinhos brancos, excepto no que se refere à histamina, sendo sempre a etanolamina a amina mais abundante. A grande diferença entre os vinhos tintos e os vinhos brancos é o teor de putrescina, cujos teores médios são mais elevados nos vinhos tintos. Zee *et al.*, (1983) num estudo com vinhos canadianos referem que os vinhos tintos têm teores significativamente mais elevados de histamina e putrescina que os vinhos brancos e que os teores em cadaverina e tiramina não diferem significativamente. Estes resultados não estão de acordo com os nossos uma vez que se verifica que o teor médio de histamina é superior nos vinhos brancos.

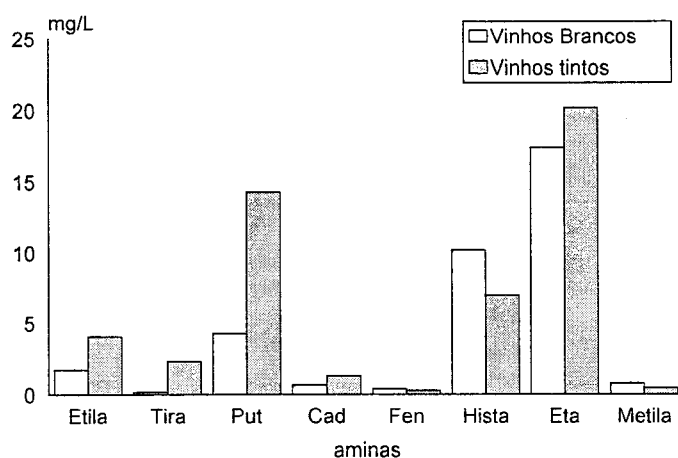


Figura 6.7 – Teores médios das aminas doseadas nos vinhos brancos e tintos nos dois anos em estudo

Nos vinhos brancos o teor médio de etanolamina encontrado foi de 17,4 mg/L, de 4,3 mg/L para a putrescina e de 10,2 mg/L para a histamina. Os vinhos tintos apresentaram teores médios de etanolamina de 20,2 mg/L, 14,3 mg/L de putrescina e 7,0 mg/L de histamina. Todas as restantes aminas doseadas apresentam teores inferiores a 4,5 mg/L, quer nos vinhos brancos quer nos vinhos tintos. Ribeiro (2001) num estudo

realizado com vinhos comerciais alentejanos encontrou teores de 17,4 mg/L e 30,0 mg/L de etanolamina, 1,0 mg/L e 4,2 mg/L de histamina e 9,3 mg/L e 22,7 mg/L de putrescina, respectivamente em vinhos brancos e tintos. Para as restantes aminas, o mesmo autor refere valores inferiores a 5 mg/L, excepto para a tiramina e a etilamina nos vinhos tintos. Zee *et al.*, (1983) encontraram teores de putrescina de 2,38 mg/L e 0,91 mg/L e de 1,12 mg/L e 1,24 mg/L de histamina para vinhos portugueses brancos e tintos respectivamente, e concluem depois de estudarem vinhos de vários países, que os vinhos tintos têm teores mais elevados de histamina e putrescina que os vinhos brancos. Porém, citam um outro trabalho onde os autores encontraram vinhos brancos mais ricos em histamina que os vinhos tintos. Soleas *et al* (1999) num estudo efectuado com 34 vinhos tintos e 39 vinhos brancos da região de Niagara, Ontário, concluíram que os vinhos tintos apresentam, em termos médios, maiores teores de histamina, putrescina, cadaverina e etilamina que os vinhos brancos e que os vinhos da casta Pinol Noir e Chardonnay apresentaram os maiores teores do total de aminas biogénicas, de entre as castas tintas e brancas, respectivamente.

VI.4. Conclusões

Ao iniciarmos este trabalho pretendíamos responder a duas questões: diferentes castas têm diferentes perfis em compostos aaminados, nomeadamente aminoácidos livres e aaminas biogénicas?; a mesma casta, em diferentes condicionalismos edafo-climáticos mantém um mesmo perfil?. O facto de nos termos debruçado sobre as características amínicas dos mostos prendeu-se com o facto de as uvas representarem efectivamente a matéria-prima dos vinhos, e ser uma hipótese de eliminar um outro factor de variação, a fermentação, que por mais controlada que seja, se comportará sempre de forma mais ou menos independente e imprevisível. Daqui advém uma limitação a este trabalho, que é o facto de não termos estudado o contributo das películas, pelo menos no caso das uvas tintas.

Algumas conclusões são passíveis de ser retiradas do presente estudo:

1. o estudo dos aminoácidos livres nos mostos das diferentes castas brancas revelou que, em termos médios, os aminoácidos maioritários são a prolina, a arginina, a glutamina, a treonina, a valina e o ácido γ -aminobutírico. A casta Perrum foi a única que apresentou mostos onde a relação prolina/arginina foi inferior a 1. A casta Roupeiro apresentou sempre esta relação maior que 1, em qualquer dos condicionalismos considerados. Nos mostos destas duas castas não foi detectada ornitina, um aminoácido minoritário.
2. no caso dos mostos das castas tintas, em geral, os aminoácidos maioritários são a prolina e a arginina, alanina, glutamina, serina, histidina, treonina e valina. A razão entre a prolina e a arginina foi sempre maior que 1.
3. os mostos brancos apresentam-se, em média, mais ricos que os mostos tintos, em aminoácidos livres e aminoácidos assimiláveis, verificando-se que os mostos de 1998 foram mais ricos que os de 1999. O factor "ano", quer seja devido a diferenças agronómicas ou climatéricas, tem influência no teor em azoto aaminado dos mostos.
4. os vinhos brancos em estudo apresentaram, em média, teores elevados de prolina, arginina, alanina, ácido γ -aminobutírico e lisina, e baixos teores de glutamina e metionina. A leucina, a asparagina e a histidina apresentam também valores, em média, superiores aos restantes aminoácidos.
5. os vinhos tintos apresentaram como aminoácidos livres maioritários, para além da prolina, alanina, arginina e lisina, glutamato e ácido γ -aminobutírico.
6. pela análise em componentes principais, nos vinhos brancos, a influência do factor ano foi "mais visível" que nos vinhos tintos. Os vinhos tintos apresentam, em média, teores de azoto aaminado assimilável inferiores aos vinhos brancos, devido à ocorrência da fermentação maloláctica nos primeiros. Os vinhos da sub-região de Reguengos apresentaram-se agrupados, independentemente da casta ou do ano. Noutras regiões como Redondo, Portalegre e Borba nota-se uma clara influência do

ano sobre as características dos vinhos das castas Roupeiro e Trincadeira. Os vinhos das castas Castelão, Tinta Caiada, Arinto, Perrum e Antão Vaz apresentaram perfis semelhantes nos dois anos em estudo. Nos vinhos das castas Moreto, Aragonez e Rabo de Ovelha, não foi possível definir um padrão, visto terem perfis diferentes nos dois anos em estudo.

7. o estudo das aminas biogénicas nos mostos revelou que a etanolamina é a amina mais abundante, quer nos mostos tintos quer nos mostos brancos. Das poliaminas alifáticas apenas a putrescina aparece sistematicamente nos mostos. Nos vinhos não foram detectadas triptamina ou isoamilamina. A etanolamina volta a ser a amina mais abundante, e nos vinhos tintos por vezes é a putrescina. Ao contrário dos mostos a histamina foi detectada o que reforça a sua origem durante a fermentação. Os teores em aminas dos vinhos são superiores aos teores encontrados nos mostos. Os vinhos tintos apresentam teores médios das aminas doseadas superiores aos vinhos brancos, o que em parte, pode ser devido à fermentação maloláctica. As aminas biogénicas não parecem apresentar um perfil característico de casta para casta ou da mesma casta em diferentes sub-regiões.

O estudo da composição azotada dos mostos e dos respectivos vinhos, incluindo o doseamento do azoto amoniacal, e a avaliação do azoto total assimilável que é consumido no processo de fermentação, pode ser uma ferramenta importante para se avaliarem os valores de azoto que, em cada caso particular, se deverá aplicar ao mosto. Também o conhecimento dos teores em azoto assimilável dos mostos, que permita o desenrolar da fermentação sem problemas de paragem por falta de nutrientes azotados, revela-se de grande importância. A influência do azoto total assimilável dos mostos e a sua relação com o teor em aminas dos vinhos poderá contribuir para uma melhor qualidade dos vinhos. Finalmente, a análise da composição azotada total de vinhos elementares, num número elevado de amostras, poderá permitir uma fiel caracterização com vista ao conhecimento e protecção da tipicidade dos vinhos elementares alentejanos.

VI.5. Bibliografia

- Adams, D.O.; Bates, D.J.; Adams, D.F.; Franke, K.E. (1992). The effect of agmatine and other precursors on the accumulation of putrescine in grape leaves. *Am.J.Enol.Vitic.* **43**(3): 239-243
- Adams, D.O.; Franke, K.E.; Christensen, L.P. (1990). Elevated putrescine levels in grapevine leaves that display symptoms of potassium deficiency. *Am.J.Enol.Vitic.* **41**(2):121-125
- Aerny, J. (1985). Origine de l'histamine dans les vins. Connaissances actuelles. *Bulletin de L'O.I.V.* **58** (656-657): 1016-1019

- Aerny, J. (1990). Presence d'histamine et d'autres amines biogenes dans les vins. *Feuillet Vert OIV 881*
- Alves, M.A.C. (1992). Caracterização química de 4 castas produtoras de vinho do porto durante a maturação. Estudo dos açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos livres. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto
- Anelli, G. (1977). The proteins in musts, *Am. J. Enol. Vitic.* **28** (4): 200 - 203
- Arce, L.; Ríos, A.; Valcárcel, M. (1998). Direct determination of biogenic amines in wine by integrating continuous flow clean-up and capillary electrophoresis with indirect UV detection. *Journal of Chromatography A* **803**: 249-260
- Asensio, M.L.; Valdés, M.E.; Cabello (1998). Caracterización de variedades de vid cultivadas en Extremadura mediante morfología y técnica de aminoácidos. *4º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*. Évora, Portugal, vol 1: 31-36
- Asensio, M. L.; Valdés, M. E.; Cabello, F. (2002). Characterisation of some Spanish white grapevine cultivars by morphology and aminoacids analysis. *Scientia Horticulturae* **93**: 289-299
- Äyräpää, T. (1968). Formation of higher alcohols by various yeasts. *J. Inst. Brew.* **74**:169-178
- Bauza, T.; Blaise, A.; Teissedre, P. L.; Cabanis, J. C. (1995). Les amines biogènes du vin. Métabolisme et toxicité. *Bulletin de L'O.I.V.* **767-768**: 42 - 67
- Bayly, F.C. e Berg, H.W. (1967). Grape and wine proteins of white varietales, *Am. J. Enol. Viti.*, **18** (1):18-32
- Buteau, C.; Duitschaever, C. L.; Ashton, G. C. (1984). A study of the biogenesis of amines in a Villard Noir wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **35** (4): 228-236
- Cabrita, M. J.; Laureano, P.; Valdés, M. E. (1998). Contribución al estudio de la incidencia de la levadura en el perfil amínico de vinos alentejanos. *XX Jornadas de Viticultura y Enología Tierra de Barros*. pp. 1-10, Almendralejo
- Cástino, M.; Piracci, A.; Spera, G. (1981). La prolina nei vini a DOC: Colli Albani, Frascati, Marino, Velletri, Trebbiano e Merlot d'Aprilia, Cesanese del Piglio, Montepulciano d'Abruzzo, Verdicchio di Jesi. *Vini d'Italia* **23** (135): 345 - 353
- Correa, I.; Polo, M.V.C.; Amigo, L.; Ramos, L. (1988). Séparation des proteines des moûts de raisin au moyen de techniques électrophorétiques. *Conn. Vigne Vin* **22**:1-9
- Fernandes, J. O.; Ferreira, M. A. (2000). Combined ion-pair extraction and gas chromatography–mass spectrometry for the simultaneous determination of diamines, polyamines and aromatic amines in Port wine and grape juice. *Journal of Chromatography A* **886**: 183-195
- Ferreira, R.B.; Monteiro, S.; Piçarra-Pereira, M.A.; Tanganho, M.C.; Loureiro, V.B.; Teixeira, A.R. (2000). Characterization of the proteins from grapes and wines by immunological methods. *Am. J. Enol. Vitic.* **51**(1): 2-28

- Ferreira, R.; Piçarra-Pereira, M. A.; Monteiro, S.; Loureiro, V.; Teixeira, A. R. (2002). The wine proteins. *Trends in Food Science & Technology* **12**: 230-239
- Flanzy, C. e Poux, C. (1965). Note sur la teneur en acides aminés du moût de raisin et du vin en fonction des conditions de l'année (maturation et fermentation). *Ann. Technol. Agric.* **14** (1): 87 - 91
- Fleulliat, M. (1998). *Oenologie - Fondements scientifiques et technologiques*. Collection Sciences & techniques agroalimentaires. Technique & Documentation, Paris, pp 94-121
- Gallander, J. F.; Cahoon, G. A.; Beelman, R. B. (1969). Free amino acids in musts of eight eastern grape varieties. *Am. J. Enol. Vitic.* **20** (3): 140 - 145
- Glória, M. B. A.; Watson, B. T.; Simon-Sarkadi, L.; Daeschel, M. A. (1998). A survey of biogenic amines in Oregon Pinot Noir and Cabernet Sauvignon wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **49** (3): 279-282
- Guidici, P. e Kunkee, R.E. (1994). The effect of nitrogen deficiency and sulfur-containing aminoacids on the reduction of sulfate to hydrogen sulfide by wine yeasts. *Am. J. Enol. Vitic.* **45** (1): 11-17
- Guitart, A.; Hernández-Orte, P.; Cacho, J. (1997). Effects of maceration on the amino acid content of chardonnay musts and wines. *Vitis* **36**: 43-47
- Guitart, A.; Orte, P. H.; Cacho, J. (1998). Effect of different clarification treatments on the amino acid content of Chardonnay musts and wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **49** (4): 389-395
- Guitart, A.; Orte, P. H.; Ferreira, V.; Pena, C.; Cacho, J. (1999). Some observations about the correlation between amino acid content of musts and wines of the Chardonnay variety and their fermentation aromas. *Am. J. Enol. Vitic.* **50** (3): 253-258
- Herbert, P.; Barros, P.; Alves, A. (2000). Detection of Port wines imitations by discriminant analysis using free amino acids profiles. *Am. J. Enol. Vitic.* **51**(3): 262-268
- Herbert, P.; Cabrita, M.J.; Laureano, O.; Alves, A. (2001a). Relação entre os teores de aminas biogénicas e de aminoácidos assimiláveis de mosto e vinhos de qualidade da região do Alentejo. *5º Simposio de Vitivinicultura do Alentejo*. Évora, Portugal, vol2: 231-237
- Herbert, P.; Santos, L.; Alves, A. (2001b). Simultaneous quantification of primary, secondary amino acids and biogenic amines in musts and wines using OPA/3-MPA/FMOC-CC1 fluorescent derivates. *J. Food Sci.* **66** (9): 1319-1325
- Herraiz, T. e Ough, C. S. (1993). Formation of ethyl esters of amino acids by yeasts during the alcoholic fermentation of grape juice. *Am. J. Enol. Vitic.* **44** (1): 41-48
- Huang, Z. e Ough, C. S. (1989). Effect of vineyard locations, varieties, and rootstocks on the juice amino acid composition of several cultivars. *Am. J. Enol. Vitic.* **40** (2):135-139
- Huang, Z. e Ough, C.S. (1991). Amino acids profiles of commercial grape juices and wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **42**(3): 261-267
- Kliwer, W. M.; Nassar, A. R.; Olmo, H. P. (1966). A general survey of the free amino acids in the genus *Vitis*. *Am. J. Enol. Vitic.* **17**: 112-117

- Kovács, A.; Simon-Sarkadi, L.; Ganzler, K. (1999). Determination of biogenic amines by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A* **836**: 305-313
- Lafon-Lafourcade, S. e Peynaud, E. (1959) Dosage microbiologiques des acides aminés des moûts de raisins et des vins. *Vitis* **2**: 45-56
- Lafon-Lafourcade, S. e Guimberteau, G. (1962). Evolution des aminoacides au cours de la maturation des raisins. *Vitis* **3**: 130 -135
- Lafon-Lafourcade, S. (1975). L'histamine des vins. *Connaiss. Vigne Vin* **9**:103-115
- Lehtonen, P. (1996). Determination of amines and amino acids in wine - A review. *Am. J. Enol. Vitic.* **47** (2): 127-133
- Leitão, M.C.; Teixeira, H.; Crespo, M.T.B.; San-Romão, M.V. (2000). Biogenic amines occurrence in wine. Amino acid decarboxylase and proteolytic activities expression by *Oenococcus oeni*. *J. Agric. Food Chem.* **48**(7): 2780-2784
- Lonvaud-Funel, A. e Joyeux, A. (1994). Histamine production by wine lactic acid bacteria: isolation of a histamine-producing strain of *Leuconostoc oenos*. *J. Appl. Bact.* **77**: 401-407
- Luis, E.S. (1993). A study of proteins during grape maturation, juice preparation and wine processing. Dissertation. University New S, Wales, Australia.
- Mafra, I.; Herbert, P.; Santos, L.; Barros, P.; Alves, A. (1999). Evaluation of biogenic amines in some Portuguese quality wines by HPLC fluorescence detection of OPA derivatives. *Am. J. Enol. Vitic.* **50** (1): 128-132
- Marcy, J. E.; Carrol, D. E.; Young, C. T. (1981). Changes in free amino acid and total nitrogen concentrations during maturation of Muscadine grapes (*V. rotundifolia*). *Journal of Food Science* **46**: 534-547
- Monteiro, F. F. e Bisson, L. (1991a). Amino acid utilization and urea formation during vinification fermentations. *Am. J. Enol. Vitic.* **42** (3): 199-208
- Monteiro, F. F. e Bisson, L. (1991b). Biological assay of nitrogen content of grape juice and prediction of sluggish fermentations. *Am. J. Enol. Vitic.* **42** (1): 47-57
- Monteiro, F. F. e Bisson, L. (1992). Nitrogen Supplementation of grape juice. I. Effect on amino acid utilization during fermentation. *Am. J. Enol. Vitic.* **43** (1): 1-10
- Monteiro, F. F.; Trousdale, E. K.; Bisson, L. (1989). Ethyl carbamate formation in Wine: use of radioactively labeled precursors to demonstrate the involvement of urea. *Am. J. Enol. Vitic.* **40** (1): 1-8
- Moolenaar, D.; Bosscher, J.S.; Ten Brink, B.; Drissen, A.J.M.; Konings, W.N. (1993). Generation of a proton motive force by histidine decarboxylation and electrogenic histidine/histamine antiport in *Lactobacillus buchneri*. *J. Bacteriol.* **175**: 2864-2870
- Moreira, N.; Mendes, F.; Pereira, O.; Guedes de Pinho, P.; Hogg, T.; Vasconcelos, I. (2002). Volatile sulphur compounds in wines related to yeast metabolism and nitrogen composition of grape musts. *Analytica Chimica Acta* **458**: 157-167

- Murphey, J.M.; Powers, J.A.; Spayad, S.E. (1989a). Estimation of soluble protein concentration on white wines using Commassie Brilliant Blue G250. *Am J. Enol. Vitic.* **40** (2): 189-193
- Murphey, J.M.; Spayad, S.E.; Powers, J.A. (1989b). Effect of grape maturation on soluble protein characteristics of Gewürztraminer and White Riesling juice and wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **40** (2):199-207
- Orte, P. H.; Guitart, A.; Cacho, J. (1997). Amino acid determination in musts and wines by HPLC after derivatization with phenylisothiocyanate. *Am. J. Enol. Vitic.* **48** (2): 229-235
- Ough, C. S. (1968). Proline content of grapes and wines. *Vitis* **7**: 321 - 331
- Ough, C. S.; Daudt, C. E.; Crowell, E. A. (1981). Identification of new volatile amines in grapes and wines. *J. Agric. Food Chem.* **29**: 938-941
- Ough, C. S. e Stashak, R. M. (1974). Further studies on proline concentration in grapes and wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **25** (1): 7 - 12
- Ough, C.S.; Stevens, D.F.; Sendovski, T.; Huang, Z.; An, D. (1990). Factors contributing to urea formation in commercially fermented wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **41**(1): 68-73
- Peynaud, E. e Guimberteau, G. (1962). Sur la formation des alcools supérieurs par les levures de vinification. *Ann. Technol. Agric.* **11**(2): 85-105
- Ribeiro, P.A.F.H. (2001). Compostos aminados vestigiais em vinhos do Alentejo. Aminoácidos livres, aminas e carbamato de etilo. Tese de Doutorado. Universidade do Porto: Faculdade de Engenharia.
- Rivas-Gonzalo, J.C.; Santos-hernandez, J.F.; Mariné-Font, A. (1983). Study of the evolution of tyramine content during the vinification process. *J. Food Sci.* **48**:417-418, 429
- Romero, R.; Gázquez, D.; Bagur, M. G.; Sánchez-Vinas, M. (2000). Optimization of chromatographic parameters for the determination of biogenic amines in wines by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* **671**: 75-83
- Soleas, G. J.; Carey, M.; Goldberg, D. M. (1999). Method development and cultivar-related differences of nine biogenic amines in Ontario wines. *Food Chemistry* **64**: 49-58
- Somers, T. C. e Ziemelis, G. (1973). Direct determination of wine proteins. *Am. J. Enol. Vitic.* **24** (1): 47-50
- Soufleros, E.; Barrios, M.-L.; Bertrand, A. (1998). Correlation between the content of biogenic amines and other wine compounds. *Am. J. Enol. Vitic.* **49** (3): 266-278
- Spayd, S. E. e Bagge-Andersen, J. (1996). Free amino acid composition of grape juice from 12 *Vitis vinifera* cultivars in Washington. *Am. J. Enol. Vitic.* **47** (4): 389-402
- Spayd, S. E.; Wample, R. L.; Evans, R. G.; Stevens, R. G.; Seymour, B. J.; Nagel, C. W. (1994). Nitrogen fertilization of white Riesling grapes in Washington. Must and wine composition. *Am. J. Enol. Vitic.* **45** (1): 34-42

- Spencer, C. M.; Cai, Y.; Martin, R.; Gaffney, S. H.; Goulding, P. N.; Magnolato, D.; Lilley, T. H.; Haslam, E. (1988). Polyphenol complexation - some thoughts and observations. *Phytochemistry* **27** (8): 2397-2409
- Stevens, D.F. e Ough, C.S. (1993). Ethyl carbamate formation: reaction of urea and citrulline with ethanol in wine under low to normal temperature conditions. *Am. J. Enol. Vitic.* **44**(3): 309-312
- Tarantola, C. (1970). La sostanze azotate dell'uva e del vino. *Vini d'Italia* **12** (69): 457 - 463
- Usseglio-Tomasset, L. (1995). *Chimie œnologique*. 2^aEd, Lavoisier, Paris.
- Valdés, M. E. (1997). Incidencia de la tecnología empleada en compuestos responsables de la calidad de un vino blanco. PhD. Universidad de Extremadura. Badajoz.
- Valdés, M. E.; Bernalte, M. J.; Sabio, E. (1999). Vinificaciones monovarietales con cv "Cayetana". Estudio del efecto del empleo de coadyuvantes de desfangado. I. Incidencia en la composición nitrogenada. *Alimentaria Julio-Agosto*: 127-132
- Vasconcelos, A. M. P. e Chaves das Neves, H. (1989). Characterization of elementary wines of *Vitis vinifera* varieties by pattern recognition of free amino acid profiles. *J. Agric. Food Chem.* **37**: 931-937
- Vasconcelos, A. M. P. e Chaves das Neves, H. (1990). HPLC of wine free amino acids as a tool for elementary wine characterization. *Journal of High Resolution Chromatography* **13**: 495-498
- Vidal-Carou, M. C.; Ambatlle-Espunyes, A.; Ulla-Ulla, M. C.; Mariné-Font, A. (1990). Histamine and tyramine in Spanish wines: their formation during the winemaking process. *Am. J. Enol. Vitic.* **41** (2): 160-167
- Zee, J. A.; Simard, R. E.; L'Heureux, L.; Tremblay, J. (1983). Biogenic amines in wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **34** (1): 6-9

CAPÍTULO VII - ANÁLISE SENSORIAL

RESUMO: neste capítulo apresentamos os resultados obtidos para a prova organoléptica dos vinhos dos dois ensaios nos três anos em estudo e tentamos justificar os resultados obtidos com alguns resultados físico-químicos anteriormente apresentados.

VII.1. Introdução

A prova é a arte delicada de submeter o vinho ao exame de três dos nossos sentidos: a vista, o olfacto e o gosto (Bento de Carvalho, 1982).

A vista permite ao provador a apreciação da limpidez, da cor e do desprendimento gasoso. O olfacto, via nasal directa, permite a percepção do aroma, do “bouquet”, permitindo a distinção de aromas mais ou menos individualizados. Estas são as sensações estabelecidas entre o provador e o vinho antes de este ser levado à boca (Curvelo-Garcia, 1988).

Uma vez na boca novas sensações aparecem: as sensações olfactiva, mas por via retro-nasal, o aroma de boca; as sensações gustativas, que definem o sabor ou gosto, em que se aprecia o equilíbrio gustativo determinado pela importância relativa dos quatro gostos básicos, ácido, salgado, doce e amargo; as sensações de natureza química, correspondentes às reacções das mucosas da língua, faringe e fossas nasais e que originam as sensações de adstringência, causticidade, “pico” de CO₂.

As diversas substâncias de diferentes naturezas químicas que constituem um vinho têm uma determinada participação nas características gustativas e olfactivas. As substâncias de gosto açucarado do vinho são essencialmente os açúcares, os polióis e os álcoois. As substâncias de gosto ácido são os ácidos orgânicos, quer provenientes das uvas quer das fermentações ou ainda de alterações bacterianas. As substâncias de gosto salgado são os sais dos ácidos minerais e de alguns ácidos orgânicos. As substâncias de gosto amargo e adstringente são os compostos fenólicos (Peynaud, 1982). Para o aroma dos vinhos contribuem todas as substâncias voláteis pertencentes a diferentes famílias químicas: álcoois, ácidos, ésteres, compostos carbonílos, compostos terpénicos, etc.

Mas a relação entre as características químicas e as características sensoriais de um vinho não é fácil. Por exemplo as características olfactivas são muito difíceis de correlacionar com os compostos por elas responsáveis. Há casos mais ou menos simples como as notas aromáticas dos vinhos moscatel que estão condicionadas pelos álcoois terpénicos presentes, o carácter frutado de vinhos jovens que está relacionado com o seu teor em ésteres (Usseglio-Tomasset, 1995).

De facto, se bem que os parâmetros analíticos sejam importantes para conhecer as características dos vinhos, não se pode apreciar a sua qualidade global a não ser através da análise sensorial (Usseglio-Tomasset, 1995).

VII.2. Material e métodos

A prova organoléptica foi efectuada a todos os vinhos brancos e tintos dos dois ensaios nos três anos em estudo.

As provas tiveram lugar na sala de provas do Laboratório de Enologia da Universidade de Évora e foram realizadas ao fim da manhã. O painel de prova era constituído por provadores, que embora não tenham sido treinados por nós para este trabalho, tinham experiência de prova, visto muitos deles pertencerem a uma câmara de provadores. O número de provadores variou entre dez e quinze.

Na ficha de prova utilizada, com escala estruturada (anexo 2), estavam em apreciação os atributos cor, aspecto, aroma, gosto, aroma de boca e nota final. Para cada parâmetro a avaliação varia de 1 a 5 e o parâmetro nota final varia de 0 a 20.

As impressões visuais englobam o parâmetro cor e aspecto. A cor pode ser defeituosa ou inaceitável (1), aceitável (3) ou franca e viva (5), a que correspondem as notas indicadas entre parêntesis. O aspecto pode ser turvo (1), empoado (2), aceitável (3), límpido sem reflexos (4) ou ainda cristalino e brilhante com reflexos (5).

As impressões olfactivas englobam a avaliação do aroma que pode ser impuro e estranho (1), aceitável (3) ou fino (5).

As impressões gustativas englobam o gosto e o aroma de boca. O gosto pode ser harmonioso e equilibrado (5), aceitável, com acidez correcta (3) ou apresentar uma acidez excessiva ou insuficiente, impressão desagradável ou adstringência (1). O aroma de boca pode ser fino (5), aceitável (3) ou doente, impuro (1).

A nota final, que reflecte o conjunto da apreciação pode ser excelente (18-20), muito bom (15-18), bom (12-15) conveniente (8-12) ou medíocre, mau (0-8).

A análise estatística dos resultados foi efectuada pela análise em componentes principais utilizando o programa ESTATISTICA 7/95 para WINDOWS.

VII.3. Resultados e discussão

Nos quadros 7.1 e 7.2 indicam-se as notas médias obtidas para cada vinho branco e cada vinho tinto em apreciação.

Na figura 7.1 encontram-se representados, no plano definido pelas duas primeiras componentes principais, os vinhos brancos dos dois ensaios de 1997 e as variáveis utilizadas.

A primeira componente principal explica 62,17% da variabilidade entre as amostras e a segunda componente principal explica mais 25,40%. A variável aspecto está mais relacionada com a segunda componente principal, com um coeficiente de correlação de 0,959. As variáveis aroma, gosto, aroma de boca e nota final contribuem mais para a primeira componente principal apresentando coeficientes de correlação de 0,879, 0,974, 0,878 e 0,915 respectivamente.

Quadro 7.1 – Notas médias obtidas pelos vinhos brancos na análise sensorial

| | | Cor | Aspecto | Gosto | Aroma | Aroma de boca | Nota Final |
|------|-----|------|---------|-------|-------|---------------|------------|
| 1997 | RE | 3,86 | 4,00 | 3,14 | 3,07 | 3,07 | 12,54 |
| | RRd | 3,93 | 3,93 | 3,07 | 3,29 | 3,29 | 13,77 |
| | RRg | 3,93 | 4,00 | 3,21 | 3,36 | 3,50 | 13,92 |
| | RV | 3,86 | 3,93 | 3,64 | 3,57 | 3,69 | 14,77 |
| | RB | 3,77 | 3,85 | 3,36 | 3,36 | 3,36 | 14,54 |
| | RP | 3,79 | 3,93 | 3,29 | 3,36 | 3,36 | 13,77 |
| | RO | 2,79 | 3,86 | 3,07 | 3,00 | 3,14 | 13,23 |
| | AV | 3,64 | 3,93 | 3,50 | 3,43 | 3,14 | 14,00 |
| | A | 3,96 | 3,93 | 3,71 | 3,57 | 3,64 | 14,77 |
| | Pr | 3,86 | 3,93 | 3,43 | 3,50 | 3,36 | 14,23 |
| 1998 | RE | 4,00 | 4,33 | 3,78 | 3,22 | 3,33 | 13,22 |
| | RRd | 4,22 | 4,22 | 3,44 | 3,44 | 3,33 | 13,67 |
| | RRg | 3,67 | 4,22 | 3,44 | 3,11 | 2,89 | 13,11 |
| | RV | 4,11 | 4,56 | 3,22 | 3,00 | 2,89 | 12,56 |
| | RP | 4,00 | 4,33 | 3,67 | 3,44 | 3,44 | 13,78 |
| | RO | 3,89 | 4,22 | 3,44 | 3,33 | 3,22 | 13,33 |
| | AV | 3,78 | 4,33 | 3,39 | 2,83 | 2,89 | 12,56 |
| | A | 4,11 | 4,33 | 3,33 | 3,44 | 3,33 | 13,89 |
| | Pr | 4,00 | 3,67 | 3,44 | 3,33 | 3,33 | 14,11 |
| 1999 | RE | 4,00 | 4,22 | 3,78 | 3,56 | 3,22 | 14,22 |
| | RRd | 4,00 | 4,11 | 3,11 | 3,22 | 2,89 | 12,94 |
| | RRg | 3,78 | 4,22 | 3,33 | 3,56 | 3,22 | 13,78 |
| | RV | 4,00 | 4,11 | 3,33 | 3,22 | 3,33 | 13,39 |
| | RB | 3,78 | 4,11 | 2,67 | 2,78 | 2,67 | 12,00 |
| | RP | 4,00 | 4,22 | 3,00 | 3,22 | 3,11 | 13,83 |
| | RO | 3,44 | 3,89 | 3,56 | 3,22 | 3,11 | 13,00 |
| | AV | 3,89 | 4,11 | 4,00 | 3,44 | 3,33 | 14,50 |
| | A | 4,00 | 4,22 | 3,78 | 3,44 | 3,56 | 14,72 |
| | Pr | 3,67 | 4,22 | 3,11 | 2,78 | 2,67 | 12,33 |

Legenda: RE – Roupeiro (Évora); RRd – Roupeiro (Redondo); RRg – Roupeiro (Reguengos); RV – Roupeiro (Vidigueira); RB – Roupeiro (Borba); RP – Roupeiro (Portalegre); RO – Rabo de Ovelha; AV – Antão Vaz; A – Arinto; Pr – Perrum.

Quadro 7.2 – Notas médias obtidas pelos vinhos tintos na análise sensorial

| | Cor | Aspecto | Gosto | Aroma | Aroma de boca | Nota Final | |
|------|-----|---------|-------|-------|---------------|------------|-------|
| 1997 | TE | 3,60 | 3,40 | 2,87 | 2,90 | 2,73 | 10,87 |
| | TRd | 4,13 | 3,60 | 3,93 | 3,67 | 3,67 | 14,37 |
| | TRg | 4,07 | 3,47 | 2,63 | 2,83 | 2,77 | 11,40 |
| | TB | 4,00 | 3,40 | 3,70 | 3,54 | 3,53 | 13,57 |
| | TP | 4,40 | 3,60 | 3,07 | 3,13 | 3,27 | 11,93 |
| | TV | 3,27 | 3,47 | 2,87 | 2,68 | 2,57 | 10,93 |
| | M | 3,13 | 3,53 | 2,63 | 2,90 | 2,73 | 11,20 |
| | TC | 3,87 | 3,53 | 2,53 | 2,83 | 2,70 | 11,20 |
| | Az | 3,53 | 3,53 | 2,60 | 2,80 | 2,73 | 11,13 |
| | C | 3,40 | 3,47 | 3,13 | 3,13 | 3,13 | 12,20 |
| 1998 | TE | 3,73 | 3,91 | 4,00 | 3,55 | 3,27 | 14,77 |
| | TRd | 3,82 | 3,82 | 3,36 | 3,64 | 3,27 | 14,45 |
| | TRg | 3,91 | 3,91 | 3,00 | 3,27 | 3,18 | 13,50 |
| | TB | 4,00 | 3,73 | 3,59 | 3,45 | 3,55 | 14,18 |
| | TP | 3,91 | 3,82 | 3,73 | 3,45 | 3,18 | 13,91 |
| | M | 3,00 | 4,00 | 2,55 | 2,55 | 2,45 | 11,64 |
| | TC | 4,09 | 3,73 | 2,64 | 3,18 | 3,00 | 12,00 |
| | Az | 4,09 | 3,27 | 2,18 | 2,09 | 2,09 | 9,59 |
| | C | 3,27 | 3,73 | 3,45 | 3,64 | 3,27 | 14,00 |
| 1999 | TE | 3,78 | 3,89 | 3,22 | 3,22 | 3,00 | 14,00 |
| | TRd | 3,78 | 3,89 | 2,78 | 3,00 | 2,78 | 12,67 |
| | TRg | 4,00 | 3,89 | 3,22 | 3,33 | 3,00 | 14,00 |
| | TB | 3,33 | 3,78 | 3,00 | 3,22 | 3,11 | 13,39 |
| | TP | 4,22 | 3,89 | 3,56 | 3,67 | 3,33 | 14,72 |
| | TV | 3,56 | 3,78 | 2,44 | 3,00 | 2,67 | 12,56 |
| | M | 2,00 | 3,56 | 2,22 | 2,00 | 2,00 | 9,83 |
| | TC | 4,00 | 3,78 | 3,56 | 3,56 | 3,33 | 14,78 |
| | Az | 3,89 | 3,89 | 3,00 | 3,11 | 2,89 | 13,44 |
| | C | 3,67 | 3,89 | 3,00 | 3,33 | 3,33 | 13,67 |

Legenda: TE – Trincadeira (Évora); TRd – Trincadeira (Redondo); TRg – Trincadeira (Reguengos); TB – Trincadeira (Borba); TP – Trincadeira (Portalegre); TV – Trincadeira (Vidigueira); M – Moreto; TC – Tinta Caiada; Az – Aragonez; C – Castelhão.

Da observação da figura 7.1 ressalta que os vinhos mais bem classificados foram o Arinto e o Roupeiro da Vidigueira. O vinho pior classificado foi o Rabo de Ovelha, muito penalizado nos parâmetros aspecto e cor. Esta apreciação está de acordo com os dados obtidos para a cor no capítulo IV, onde se verificou que este vinho foi, de entre todos os vinhos brancos de 1997, aquele que apresentou valores menores de tonalidade e luminosidade. O

Roupeiro de Évora embora com boa classificação no aspecto foi penalizado no gosto e nota final.

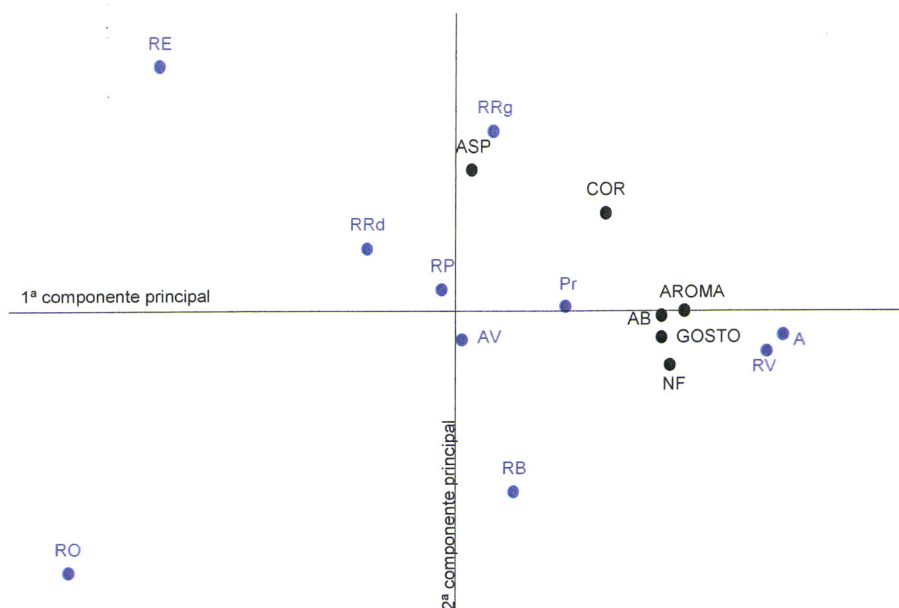


Figura 7.1 – Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos de 1997 e das variáveis da análise sensorial

Legenda: RE – Roupeiro (Évora); RP – Roupeiro (Portalegre); RRd – Roupeiro (Redondo); RRg – Roupeiro (Reguengos); RV – Roupeiro (Vidigueira); RB – Roupeiro (Borba); A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha; Pr – Perrum; AV – Antão Vaz; ASP – aspecto; AB – aroma de boca; NF – nota final.

Na figura 7.2 encontram-se representados, no plano definido pelas duas primeiras componentes principais os vinhos tintos dos dois ensaios de 1997 e as variáveis utilizadas.

As duas componentes principais contribuem com 70,74% e 18,17% para explicar a variabilidade entre as amostras em estudo. A variável aspecto encontra-se mais relacionada com a parte negativa da segunda componente principal com um coeficiente de correlação de $-0,896$. As variáveis aroma, gosto, aroma de boca e nota final encontram-se mais associadas à parte positiva da primeira componente principal com coeficientes de correlação superiores a $0,939$.

Os vinhos mais apreciados foram as Trincadeiras de Redondo, Borba e Portalegre e o vinho Castelão. Os vinhos menos apreciados foram as Trincadeiras de Évora e Vidigueira, o que pode estar relacionado no primeiro caso com o valor elevado de SO_2 total que este vinho apresentou e no segundo caso com o baixo teor alcoólico (10,20 %).

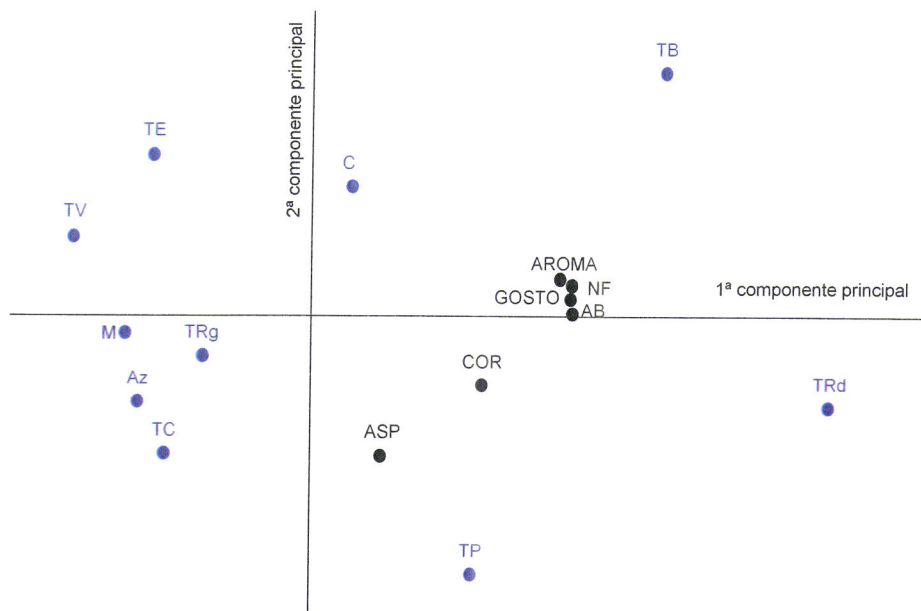


Figura 7.2 – Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos de 1997 e das variáveis da análise sensorial

Legenda: TE – Trincadeira (Évora); TP – Trincadeira (Portalegre); TB – Trincadeira (Borba); TRd – Trincadeira (Redondo); TRg – Trincadeira (Reguengos); TV – Trincadeira (Vidigueira); M – Moreto; TC – Tinta Caiada; Az – Aragonez; C – Castelão; ASP – aspecto; AB – aroma de boca; NF – nota final.

Na figura 7.3 estão representados no plano definido pelas duas primeiras componentes principais os vinhos brancos de 1998.

As duas primeiras componentes principais explicam 77,79% da variabilidade entre as amostras, contribuindo a primeira componente principal com 57,69% e a segunda componente principal com 20,10%. A variável cor está mais relacionada com a parte negativa da segunda componente, com um coeficiente de correlação de $-0,778$. As variáveis gosto, aroma de boca e nota final estão mais relacionadas com a primeira componente principal, apresentando coeficientes de correlação superiores a 0,938.

A primeira componente principal separa-nos os vinhos em função dos atributos aspecto e cor, com os vinhos Arinto e Roupeiro do Redondo a serem bem classificados em função da cor e o vinho Roupeiro da Vidigueira a ser o mais bem classificado no aspecto. O Roupeiro de Reguengos e o Antão Vaz foram os mais penalizados. Globalmente o Perrum foi o vinho mais bem classificado.

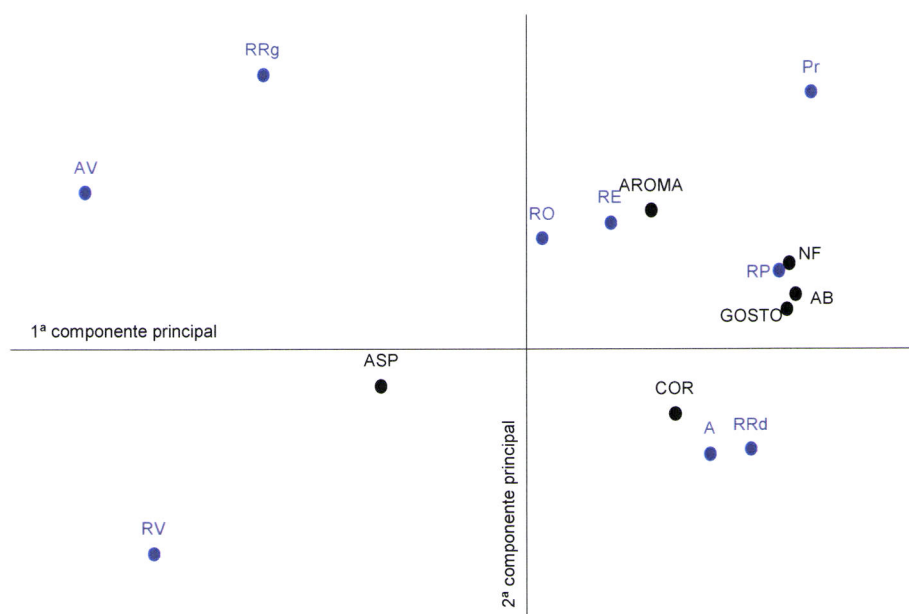


Figura 7.3 – Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos de 1998 e das variáveis da análise sensorial

Legenda: RE – Roupeiro (Évora); RP – Roupeiro (Portalegre); RRd – Roupeiro (Redondo); RRg – Roupeiro (Reguengos); RV – Roupeiro (Vidigueira); RB – Roupeiro (Borba); A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha; Pr – Perrum; AV – Antão Vaz; ASP – aspecto; AB – aroma de boca; NF – nota final.

Na figura 7.4 estão representados no plano definido pelas duas primeiras componentes principais os vinhos tintos de 1998.

A primeira componente principal contribui com 68,36% para explicar a variabilidade existente entre as amostras enquanto a segunda componente principal contribui com 22,59%. A variável cor está fortemente relacionada com a parte negativa da segunda componente principal, com um coeficiente de correlação de $-0,945$. A primeira componente principal é definida na sua parte positiva pelas variáveis aroma, gosto, aroma de boca e nota final, com coeficientes de correlação superiores a $0,920$.

Os vinhos mais penalizados nos atributos gustativos e aromáticos foram o Aragonez, o Moreto e a Tinta Caiada, apesar de no parâmetro cor tanto o Aragonez como a Tinta Caiada estarem bem classificados, e no parâmetro aspecto o Moreto ter obtido a mais alta classificação. O vinho Aragonez apresentou teores em acidez total e fixa muito baixos e um teor em acidez volátil muito alto, o que pode ter conduzido a estes resultados. O vinho Moreto foi o que apresentou um teor alcoólico mais baixo. O vinho Castelão, tal como o vinho Moreto, foi penalizado no parâmetro cor, o que está de acordo com os resultados obtidos para a cor, apresentados no capítulo IV, onde se verificou que estes vinhos apresentaram os mais baixos valores de intensidade da cor e do parâmetro a^* do espaço CIELAB, e os mais altos valores de luminosidade.

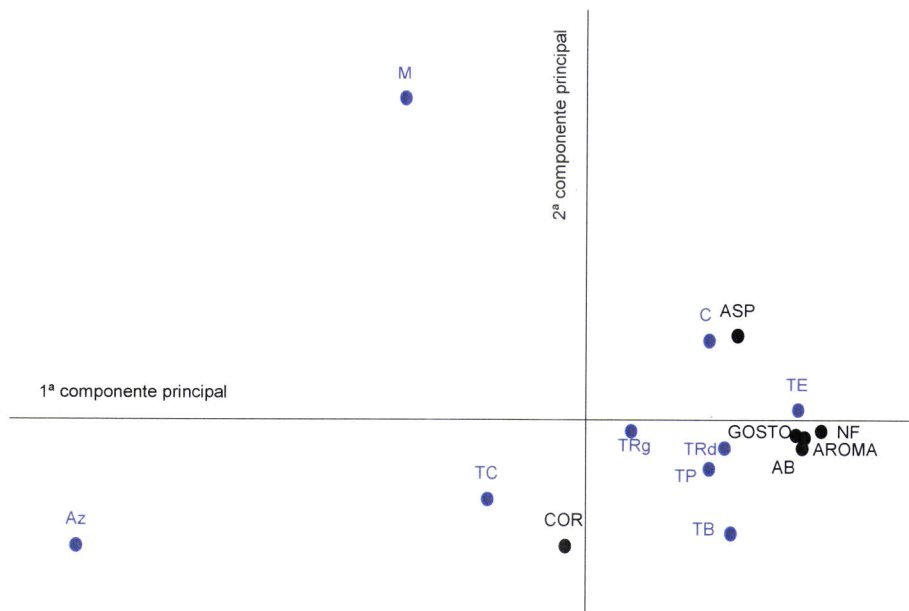


Figura 7.4 – Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos de 1998 e das variáveis da análise sensorial

Legenda: TE – Trincadeira (Évora); TP – Trincadeira (Portalegre); TB – Trincadeira (Borba); TRd – Trincadeira (Redondo); TRg – Trincadeira (Reguengos); TV – Trincadeira (Vidigueira); M – Moreto; TC – Tinta Caiada; Az – Aragonez; C – Castelão; ASP – aspecto; AB – aroma de boca; NF – nota final.

Na figura 7.5 estão representados os vinhos brancos de 1999 e as variáveis num plano definido pelas duas primeiras componentes principais.

A primeira componente principal contribui com 62,50% para explicar a variabilidade entre as amostras e a segunda componente principal contribui apenas com 22,57%. As variáveis cor e aspecto contribuem para a parte negativa da segunda componente principal com coeficientes de correlação de $-0,802$ e $-0,790$, respectivamente. Para a parte positiva da primeira componente principal contribuem restantes variáveis com coeficientes de correlação superiores a $0,811$.

O vinho rabo de Ovelha foi o mais penalizado nos parâmetros aspecto e cor. Os vinhos Arinto, Antão Vaz e Roupeiro de Évora foram os mais bem classificados nos parâmetros aroma, aroma de boca e gosto, e os vinhos Perrum, Roupeiro de Borba e Roupeiro de Redondo os mais penalizados nestes atributos. A avaliação do vinho Perrum nestes atributos pode estar relacionada com o seu baixo teor alcoólico (10,30%) e no caso do Roupeiro de Borba pode ser devido à sua elevada acidez total e fixa (6,09 e 5,67 g/L ácido tartárico).

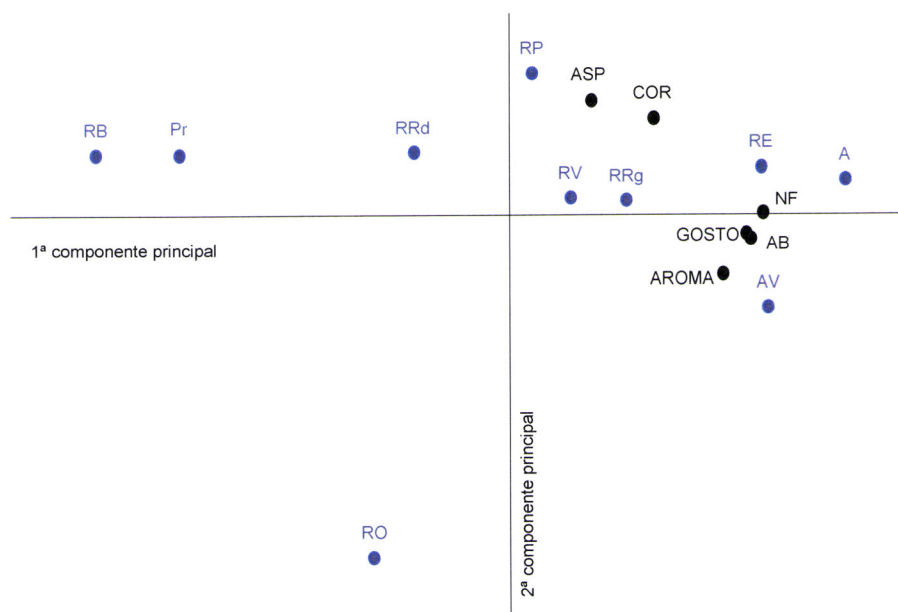


Figura 7.5 – Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos de 1999 e das variáveis da análise sensorial

Legenda: RE – Roupeiro (Évora); RP – Roupeiro (Portalegre); RRd – Roupeiro (Redondo); RRg – Roupeiro (Reguengos); RV – Roupeiro (Vidigueira); RB – Roupeiro (Borba); A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha; Pr – Perrum; AV – Antão Vaz; ASP – aspecto; AB – aroma de boca; NF – nota final.

Na figura 7.6 estão representados os vinhos tintos de 1999 e as variáveis utilizadas, no plano definido pelas duas primeiras componentes principais.

A variabilidade existente entre estas amostras é explicada fundamentalmente pela primeira componente principal que contribui com 88,35% contra os 7,8% da segunda componente principal. Todas as variáveis consideradas estão relacionadas com a parte positiva da primeira componente principal, apresentando coeficientes de correlação superiores a 0,845.

O vinho Moreto foi o pior classificado em todos os atributos em avaliação, o que pode estar relacionado com o facto de este vinho ter apresentado um teor em álcool provável de apenas 9,78% (v/v). Os vinhos Tinta Caiada e Trincadeira de Portalegre foram muito bem classificados em todos os atributos. Estes vinhos foram os que apresentaram maiores teores alcoólicos com uma acidez fixa também elevada.

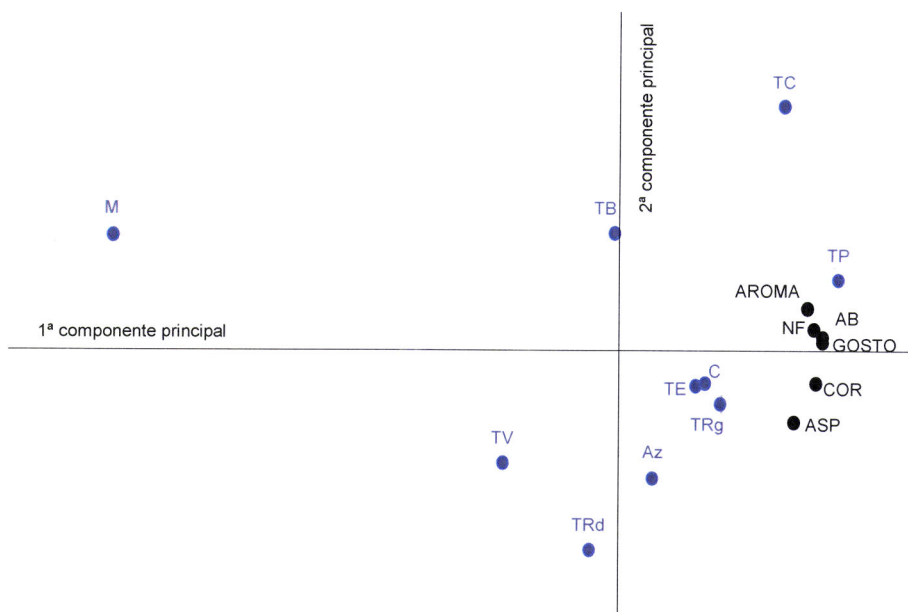


Figura 7.6 – Projecção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos de 1999 e das variáveis da análise sensorial

Legenda: TE – Trincadeira (Évora); TP – Trincadeira (Portalegre); TB – Trincadeira (Borba); TRd – Trincadeira (Redondo); TRg – Trincadeira (Reguengos); TV – Trincadeira (Vidigueira); M – Moreto; TC – Tinta Caiada; Az – Aragonéz; C – Castelão; ASP – aspecto; AB – aroma de boca; NF – nota final.

A análise em componentes principais foi também efectuada para a globalidade dos vinhos tintos e dos vinhos brancos em estudo. Na figura 7.7 estão representados, no plano definido pelas duas primeiras componentes principais, os vinhos brancos dos três anos em estudo e os atributos em apreciação na análise sensorial efectuada.

A primeira componente principal é definida pelos atributos aroma, com um coeficiente de correlação de 0,745, gosto, aroma de boca e nota final, que apresentam coeficientes de correlação superiores a 0,928. A variabilidade explicada é de 56,5% e 24,3% respectivamente pela primeira e pela segunda componentes principais, que apresentam valores próprios de 3,39 e 1,46.

Da observação da figura podemos verificar que os vinhos de 1997 se localizam todos na parte positiva da segunda componente principal, e que a maioria dos vinhos de 1998 e 1999 se localizam na parte negativa da mesma componente. Os vinhos de 1998 e os vinhos de 1999 resultaram, à prova, mais semelhantes entre si e mais relacionados com os atributos aspecto e cor.

Na figura 7.7 estão representados, no plano definido pelas duas primeiras componentes principais, os vinhos tintos dos três anos em estudo e as variáveis utilizadas na análise sensorial.

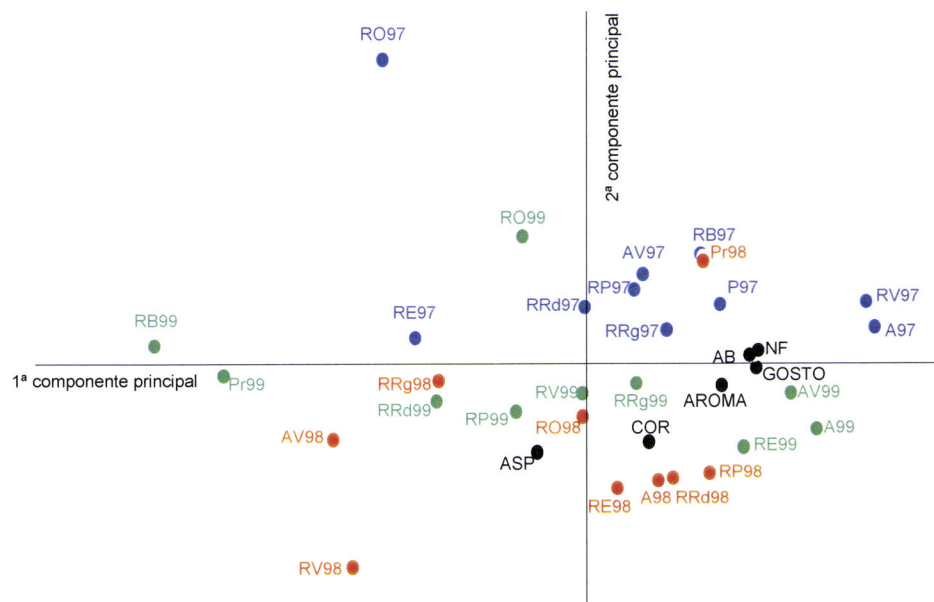


Figura 7.7 – Projeção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos dos três anos em estudo e das variáveis da análise sensorial

Legenda: RE – Roupeiro (Évora); RP – Roupeiro (Portalegre); RRd – Roupeiro (Redondo); RRg – Roupeiro (Reguengos); RV – Roupeiro (Vidigueira); RB – Roupeiro (Borba); A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha; Pr – Perrum; AV – Antão Vaz; ASP – aspecto; AB – aroma de boca; NF – nota final.

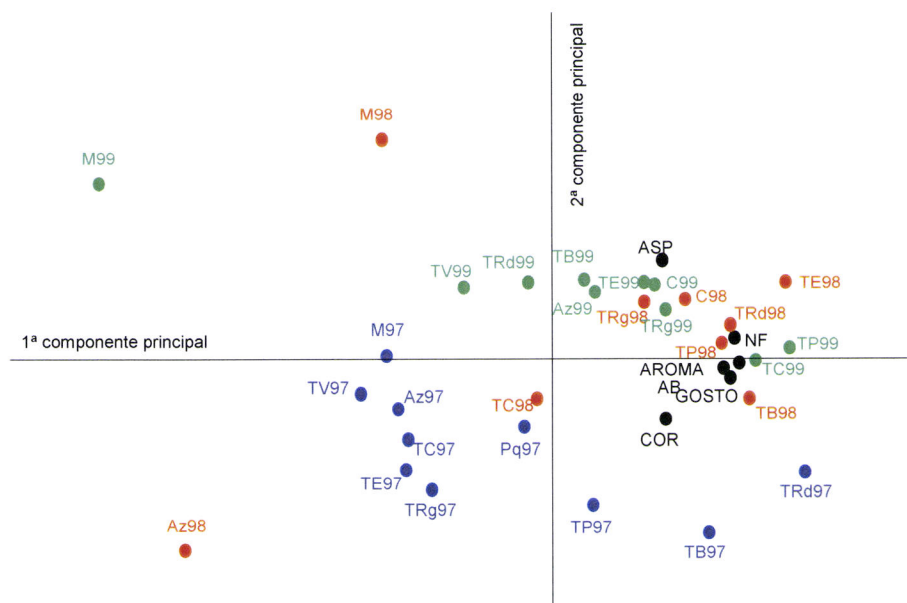


Figura 7.8 – Projeção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos tintos dos três anos em estudo e das variáveis da análise sensorial

Legenda: TE – Trincadeira (Évora); TP – Trincadeira (Portalegre); TB – Trincadeira (Borba); TRd – Trincadeira (Redondo); TRg – Trincadeira (Reguengos); TV – Trincadeira (Vidigueira); M – Moreto; TC – Tinta Caiada; Az – Aragonéz; C – Castelão; ASP – aspecto; AB – aroma de boca; NF – nota final.

A primeira componente principal é definida pelos atributos aroma, gosto, aroma de boca e nota final com coeficientes de correlação superiores a 0,907. A segunda componente principal é definida pelo atributo aspecto com um coeficiente de correlação de 0,764. A variabilidade entre amostras explicada pela primeira componente principal é de 70,0% e pela segunda componente principal é apenas de 16,9%. As duas componentes apresentam valores próprios de 4,20 e 1,01, respectivamente.

No caso dos vinhos tintos volta a verificar-se uma certa separação entre os vinhos de 1997 e os restantes vinhos. De facto, os vinhos de 1997 estão fundamentalmente localizados na parte negativa da segunda componente principal enquanto que a maioria dos vinhos de 1998 e 1999 estão localizados na parte positiva desta mesma componente

VII.4. Conclusões

A análise sensorial efectuada aos vinhos em estudo, permitiu demonstrar que efectivamente, a avaliação da qualidade dos vinhos através da apreciação por um painel de provadores é uma ferramenta muito útil.

De facto, apesar de os parâmetros em avaliação serem muito genéricos é possível identificar alguns casos em que se pode perceber porque é que um determinado vinho obteve uma determinada apreciação em função de parâmetros analíticos, como o teor em álcool provável, a acidez ou medições de cor.

A análise em componentes principais efectuada a todos os vinhos tintos e brancos em estudo permite-nos concluir que não se verificou uma associação dos vinhos quer por castas quer por regiões, em função dos atributos que estavam em apreciação na análise sensorial efectuada. No que se refere ao ano de origem dos vinhos, podemos concluir que este factor influencia as características sensoriais dos vinhos, uma vez que os vinhos de 1997 se encontram separados dos vinhos dos dois restantes anos.

VII.5. Bibliografia

- Bento de Carvalho (1982). *Guia dos Vinhos Portugueses*. Editorial Presença Lda, Lisboa, pp. 190.
- Curvelo-Garcia, A.S. (1988). *Controlo de Qualidade dos Vinhos. Química Enológica. Métodos Analíticos*. Instituto da Vinha e do Vinho. Lisboa. pp 420.
- Peynaud, E. (1982). *Conhecer e trabalhar o vinho*. Editora Portuguesa de Livros Técnicos e Científicos, Lda, Lisboa, pp 347
- Usseglio-Tomasset, L. (1995). *Chimie Œnologique*. 2^a édition, Lavoisier, Techniques & Documentation, pp. 387

CAPÍTULO VIII - CONSIDERAÇÕES FINAIS

RESUMO: neste capítulo final pretendemos responder às questões formuladas no início desta tese. Fazemos referência a alguns trabalhos de caracterização e diferenciação de diferentes castas. Apresentam-se alguns perfis encontrados para cada casta em estudo e para as castas nas diferentes sub-regiões, e apontamos linhas de investigação futuras.

VIII.1. Introdução

A caracterização química e a diferenciação de uvas e de vinhos através de determinados grupos de compostos tem sido um trabalho ao qual diversos autores se têm dedicado ao longo do tempo, existindo inúmeros trabalhos publicados.

Cacho *et al.*, (1992) estudaram a evolução de cinco antocianinas-3-glucósido nas películas de três variedades de uvas tintas e concluíram que a influência do ano se sobrepõe à influência da variedade, referindo porém as diferenças encontradas entre as variedades. Climent e Pardo, (1993) estudaram as diferenças varietais existentes entre as castas Bobal, Grenache e Tempranillo através da sua composição fenólica e concluíram que existem diferenças significativas entre os teores dos diferentes compostos. Roson e Moutounet (1992) também estudaram as antocianinas e os taninos das uvas de algumas variedades em França e concluíram que os seus teores variam muito entre as diferentes variedades. O estudo de compostos fenólicos como as antocianinas e os ésteres dos ácidos hidroxicinamil tartáricos foi usado para mostrar as diferenças varietais existentes entre as uvas das castas Barbera e Nebbiolo (Cravero e Di Stefano, 1990). Os ésteres dos ácidos hidroxicinamil tartáricos foram também estudados em três variedades espanholas com vista à sua caracterização e diferenciação (de la Presa-Owens *et al.*, 1995). Singleton e Trousdale (1983) estudaram os compostos fenólicos em vinhos brancos, nomeadamente ácidos fenólicos e ácidos hidroxicinamil tartáricos, catequina e epicatequina, e concluíram que a composição era similar dentro da mesma variedade e diferente entre variedades. Sete castas Portuguesas para a produção de vinho do Porto foram recentemente estudadas para determinar as diferenças na sua composição em flavonóis (Andrade *et al.*, 2001)

Sefton e colaboradores caracterizaram as uvas da casta Chardonnay através do estudo dos compostos precursores do aroma (Sefton *et al.*, 1993) e as uvas da casta Sauvignon Blanc através do estudo dos compostos voláteis livres e glicosilados (Sefton *et al.*, 1994). López-Tamames *et al* (1997) estudaram o aroma em algumas variedades de uvas espanholas e mostram as diferenças existentes quer devido à variedade quer devido às diferenças climáticas. Estes autores referem diferenças entre as variedades quer nas concentrações em álcoois e aldeídos quer na composição em compostos aromáticos livres, que também é influenciada pelo ano de colheita. Os compostos aromáticos pré-fermentativos e varietais foram estudados para diferenciar vinhos de três variedades da Galiza, Loureira, Albariño e Godello

(Versini *et al.*, 1994). Enquanto os dois primeiros se caracterizaram por possuírem teores de linalol e ho-trienol apreciáveis e apresentarem diferenças especialmente nos compostos glicosilados, a variedade Godello caracteriza-se por apresentar teores elevados de benzaldeído na forma glicosilada e ser pobre em monoterpenos quer na forma livre quer na forma glicosilada. Outros vinhos da Galiza, de quatro variedades diferentes foram também estudados e diferenciados através de índices aromáticos (Falqué *et al.*, 2001). Estes autores dosearam monoterpenos, álcoois superiores, ésteres etílicos, ácidos gordos, acetatos e fenóis voláteis e concluíram que a composição aromática para cada vinho foi similar nos diferentes anos em estudo.

Os aminoácidos livres do sumo de uva de 12 cultivares de *V. Vinifera* foram estudados por Spayad e Andersen-Bagge em 1996 que mostraram que em algumas uvas é a arginina o aminoácido predominante e noutras uvas é a prolina. Estudos de aminoácidos livres em uvas de diferentes variedades haviam já sido efectuados recorrendo a cromatografia de papel (Gallander *et al.*, 1969). Os teores em prolina foram bastante estudados em vinhos da Índia (Ethiraj e Suresh, 1982), de Itália (Cástino *et al.*, 1981) e da Califórnia (Ough, 1968) e em uvas e vinhos de diferentes variedades (Ough e Stashak, 1974). Os aminoácidos em vinhos de diferentes variedades portuguesas foram estudados como elementos de caracterização por Vasconcelos e Chaves das Neves (Vasconcelos e Chaves das Neves, 1990) (Vasconcelos e Chaves das Neves, 1989) que concluíram que as diferentes variedades em estudo apresentavam perfis em aminoácidos livres característicos. Nove variedades brancas da Estremadura foram também caracterizadas através do estudo dos aminoácidos nas uvas à maturação (Asensio *et al.*, 2002). Estes autores concluíram que o estudo de descritores morfológicos e o estudo dos aminoácidos são métodos complementares na caracterização varietal e que a razão prolina / arginina só é característica de cada cultivar se o teor em açúcares for semelhante.

Em estudos de caracterização e de diferenciação varietal, os métodos de análise multivariada de dados utilizados têm sido vários. Grande parte dos autores recorre à análise em componentes principais (Gonzales-Larraina *et al.*, 1987), (Herrero-Latorre e Medina, 1990), (Latorre *et al.*, 1992), (Cravero *et al.*, 1994), (Versini *et al.*, 1994), (Cravero *et al.*, 1995), (de la Presa-Owens *et al.*, 1995), (López-Tamames *et al.*, 1997), (Berente *et al.*, 2000), alguns autores utilizam a análise discriminante (Alvarez *et al.*, 1997), (Guadarrama *et al.*, 2001) ou a análise de variância (Huang e Ough, 1989), (Douglas *et al.*, 2001). Alguns autores utilizam mais do que um método de análise multivariada (Etiévant e Schlich, 1988), (Nogueira e Nascimento, 1999), (Pozo-Bayón *et al.*, 2001), (Marrengo *et al.*, 2001).

No início deste trabalho formulámos duas questões, que eram as nossas hipóteses de trabalho:

- uma casta tem um perfil físico-químico que lhe é característico?
- esse perfil manter-se-á em diferentes condicionalismos edafo-climáticos?

Para responder a estas questões efectuámos o estudo que foi apresentado nos capítulos anteriores. Assim, vamos apresentar uma súmula dos resultados mais importantes que obtivemos para cada casta em estudo nos dois ensaios.

Os gráficos que a seguir se apresentam são gráficos “stars icon plots” obtidos com o programa Statistica 5/97 para Windows. Cada “estrela” representa os valores relativos das variáveis seleccionadas e que são representadas pelo comprimento de cada raio da “estrela”.

VIII.1.1. Ensaio 1 – Estudo de diversas castas numa vinha em Évora

VIII.1.1.1 Castas Brancas

A figura 8.1 mostra-nos os perfis encontrados para os aminoácidos das uvas das diferentes castas brancas em estudo numa vinha em Évora. Cada raio representa um aminoácido, respectivamente, no sentido dos ponteiros do relógio e com início às 12 horas: aspartato, glutamato, asparagina, serina, glutamina, histidina, glicina, treonina, citrulina, arginina, alanina, γ -ácido aminobutírico, tirosina, valina, metionina, triptofano, fenilalanina, isoleucina, leucina, ornitina, lisina e prolina.

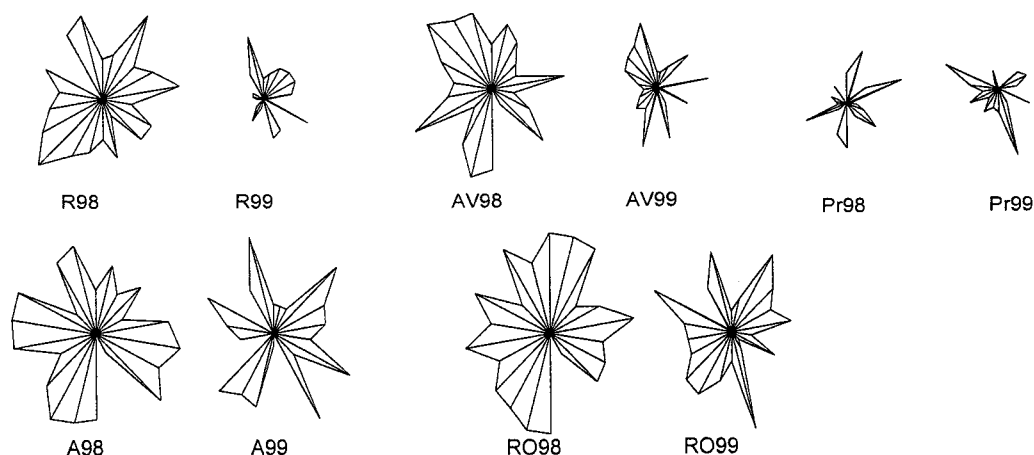


Figura 8.1 – Perfis em aminoácidos livres das uvas das diferentes castas brancas em Évora nos dois anos em estudo

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum, A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha

Da observação dos perfis apresentados claramente ressalta a influência das condições climáticas de cada ano no teor em aminoácidos livres das uvas das castas brancas.

Na figura 8.2 estão representados os perfis encontrados para os aminoácidos livres dos vinhos das diferentes castas em Évora.

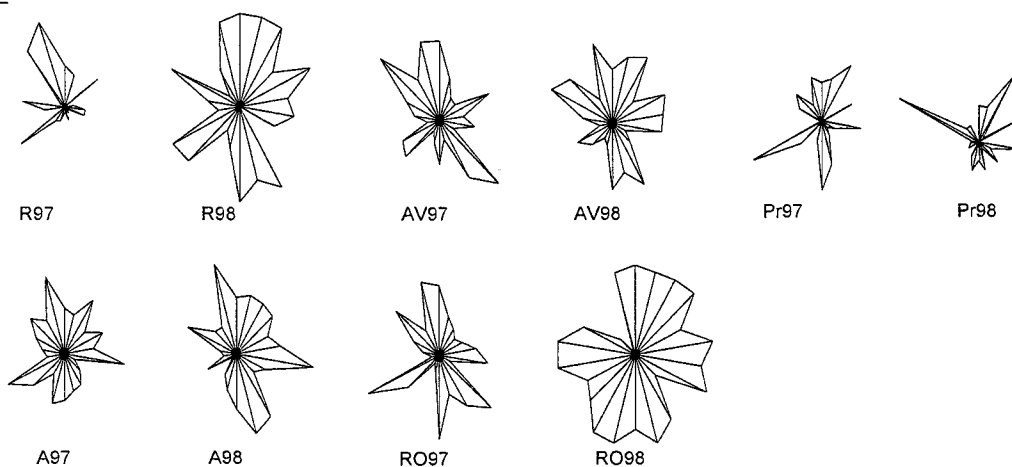


Figura 8.2 – Perfis em aminoácidos livres dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora nos dois anos em estudo

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha

É possível verificar que existem diferenças entre os dois anos em estudo, que em alguns casos originaram perfis em aminoácidos livres diferentes. A casta Arinto e a casta Antão Vaz foram as que originaram perfis mais semelhantes entre os dois anos em estudo.

O estudo dos aminoácidos livres quer das uvas quer dos vinhos leva-nos a concluir que mais do que a influência da casta, sobressai a influência do ano, quer devido a diferentes condições climáticas quer eventuais diferenças agronómicas.

O estudo dos compostos terpénicos, benzenóicos e norisoprenoides obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados dos vinhos das diferentes castas brancas de Évora, permitiu obter os perfis que a seguir se apresentam (figura 8.3).

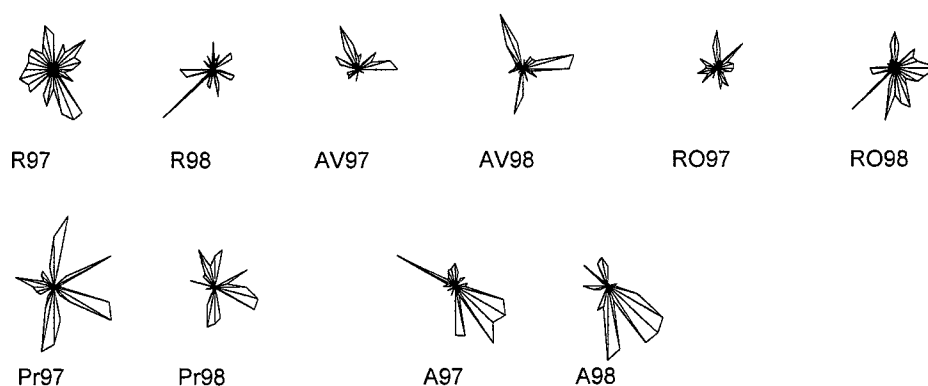


Figura 8.3 – Perfis aromáticos dos vinhos das diferentes castas brancas em Évora nos dois anos em estudo

Legenda: R – Roupeiro; AV – Antão Vaz; Pr – Perrum; A – Arinto; RO – Rabo de Ovelha

Cada raio representa um composto, com início às 12 horas e no sentido dos ponteiros do relógio: óxido *trans*-furano de linalol, óxido *cis*-furano de linalol, linalol, α -terpineol, óxido

trans-pirano de linalol, óxido *cis*-pirano de linalol, nerol, geraniol, diol 1, endiol, hidroxicitronelol, 8-OH-dihidro-linalol, *trans*-8-hidroxi-linalol, *cis*-8-hidroxi-linalol, hidroxigeraniol, ácido gerânico, p-menteno-1-ene-7,8-diol, benzaldeído, salicilato de metilo, álcool benzílico, 2-fenil-etanol, álcool omovanílico, álcool dihidroconiferílico, 3-OH- β -damascona, 3-oxo- α -ionol, 3,9-dihidroxi-mega-5-ene e o vomifoliol.

A observação destes perfis permite-nos afirmar que os vinhos Arinto, Antão Vaz e Perrum foram os que deram origem a perfis mais semelhantes entre os dois anos em estudo.

VIII.1.1.2. Castas Tintas

Na figura 8.4 estão representados os perfis encontrados para as antocianinas das películas das uvas das diferentes castas tintas de Évora nos dois anos em estudo. Cada raio, com início às 12 horas e no sentido dos ponteiros do relógio, representa: delphinidina-3-glucósido, cianidina-3-glucósido, petunidina-3-glucósido, peonidina-3-glucósido, malvidina-3-glucósido, delphinidina-3-acetilglucósido, petunidina-3-acetilglucósido, delphinidina-3-cumarilglucósido, malvidina-3-acetilglucósido, cinidina-3-cumarilglucósido, petunidina-3-cumarilglucósido, peonidina-3-cumarilglucósido, malvidina-3-cumarilglucósido.

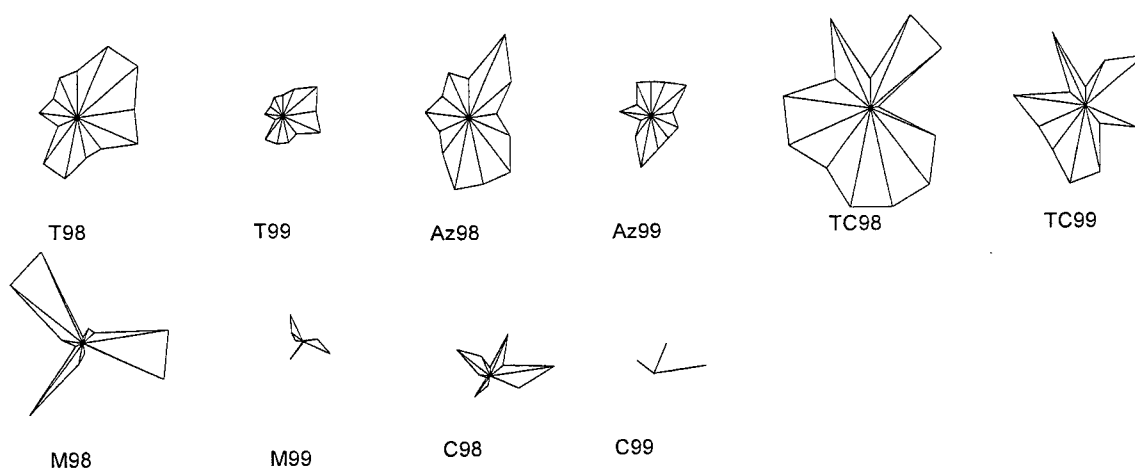


Figura 8.4 – Perfis antociânicos das uvas das diferentes castas tintas de Évora nos dois anos em estudo

Legenda: T – Trincadeira; Az – Aragonez; TC – Tinta Caiada; M – Moreto; C - Castelão

É possível observar que cada casta apresenta um perfil em antocianinas monoméricas característico e bastante semelhante nos dois anos em estudo.

Na figura 8.5 encontram-se representados os perfis antociânicos dos diferentes vinhos tintos de Évora nos três anos em estudo. Os raios, no sentido dos ponteiros do relógio e com início às 12 horas representam: delphinidina-3-glucósido, petunidina-3-glucósido, peonidina-3-glucósido, malvidina-3-glucósido, delphinidina-3-acetilglucósido, petunidina-3-acetilglucósido,

Os raios, com início às 12 horas e no sentido dos ponteiros do relógio representam: óxido *trans*-furano de linalol, óxido *cis*-furano de linalol, óxido *trans*-pirano de linalol, óxido *cis*-pirano de linalol, nerol, geraniol, hidroxicitronelol, 8-OH-dihidro-linalol, *trans*-8-hidroxi-linalol, *cis*-8-hidroxi-linalol, hidroxigeraniol, ácido gerânico, p-menteno-1-ene-7,8-diol, benzaldeído, salicilato de metilo, eugenol, álcool benzílico, 2-fenil-etanol, álcool omovanílico, álcool dihidroconiferílico, 3-OH- β -damascona, 3-oxo- α -ionol, 3,9-dihidroxi-mega-5-ene e o vomifoliol.

A observação destes perfis não nos permite identificar um padrão típico para estes compostos. De facto, neste caso parece mais uma vez que a influência do factor ano se sobrepõe à influência do carácter varietal.

VIII.1.2. Ensaio 2 – Estudo de duas castas em diferentes sub-regiões do Alentejo

VIII.1.2.1. Roupeiro

Os perfis em aminoácidos livres obtidos para as uvas da casta Roupeiro das diferentes sub-regiões em estudo encontram-se na figura 8.9.

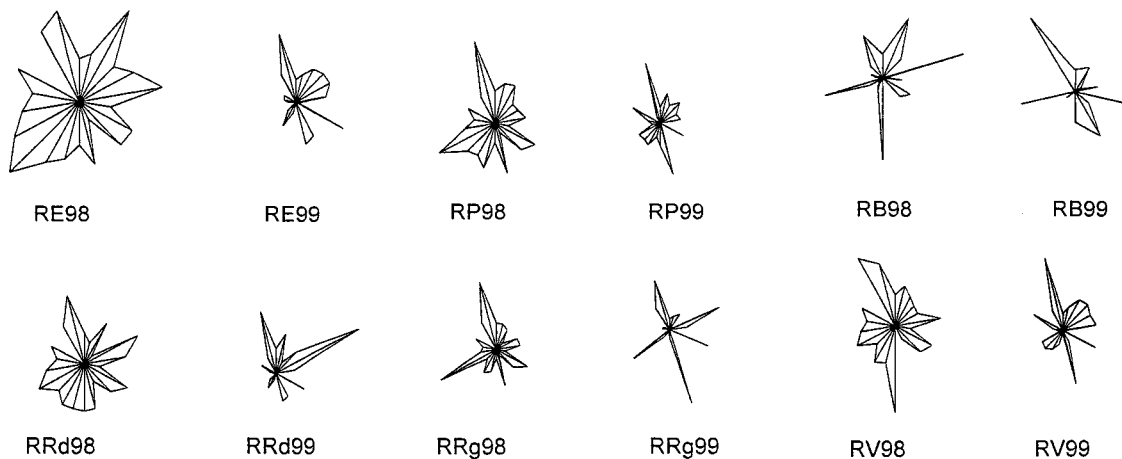


Figura 8.9 – Perfis em aminoácidos livres das uvas da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo

Legenda: R – Roupeiro; E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V - Vidigueira

Os perfis encontrados para os aminoácidos livres das uvas da casta Roupeiro são bastante diferentes. De facto, é bem evidente a influência dos diferentes condicionalismos edafo-climáticos que parecem sobrepôr-se à influência varietal.

A influência dos diferentes condicionalismos edafo-climáticos nos perfis em aminoácidos livres destes vinhos é também evidente (figura 8.10). O ano de 1998 originou vinhos mais ricos em aminoácidos livres em Évora e em Portalegre. Nas restantes regiões as condições edafo-climáticas existentes em 1997 originaram vinhos mais ricos em aminoácidos. De qualquer das formas é possível afirmar que mais do que a influência da casta, são as condições edafo-

climáticas e as práticas agronómicas que determinam o perfil em aminoácidos livres dos vinhos.

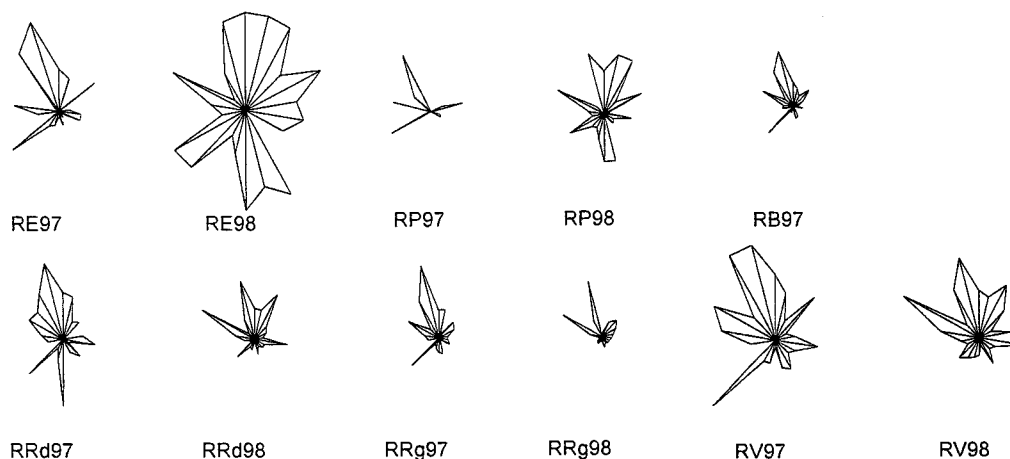


Figura 8.10 – Perfis em aminoácidos livres dos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo

Legenda: R – Roupeiro; E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V - Vidigueira

O estudo efectuado com os precursores dos compostos aromáticos permitiu obter os perfis que se encontram na figura 8.11.

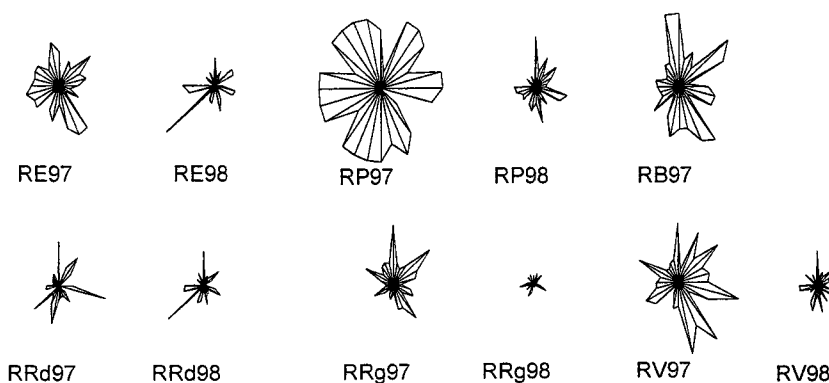


Figura 8.11 – Perfis aromáticos dos vinhos da casta Roupeiro nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo

Legenda: R – Roupeiro; E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V - Vidigueira

Os perfis apresentados realçam a influência das características edafo-climáticas das diferentes sub-regiões em estudo. Porém, e apesar desta influência, foi possível estabelecer, para esta casta, relações entre determinados compostos que se mantêm e que a seguir se apresentam:

| | |
|---|-----|
| Linalol / geraniol | > 1 |
| Linalol / α -terpineol | > 1 |
| <i>trans</i> / <i>cis</i> dos óxidos pirânicos de linalol | < 1 |
| <i>trans</i> / <i>cis</i> dos óxidos furânicos de linalol | > 1 |
| <i>trans</i> / <i>cis</i> do 8-hidroxi-linalol | < 1 |
| 3-OH- β -damascona / 3-oxo- α -ionol | > 1 |

VIII.1.2.2. Trincadeira

Na figura 8.12 estão representados os perfis antociânicos encontrados para as uvas da casta Trincadeira das diferentes sub-regiões em estudo.

A observação dos referidos perfis, que são bastante semelhantes, permite-nos porém salientar a influência das condições edafo-climáticas de cada sub-região na síntese destes compostos.

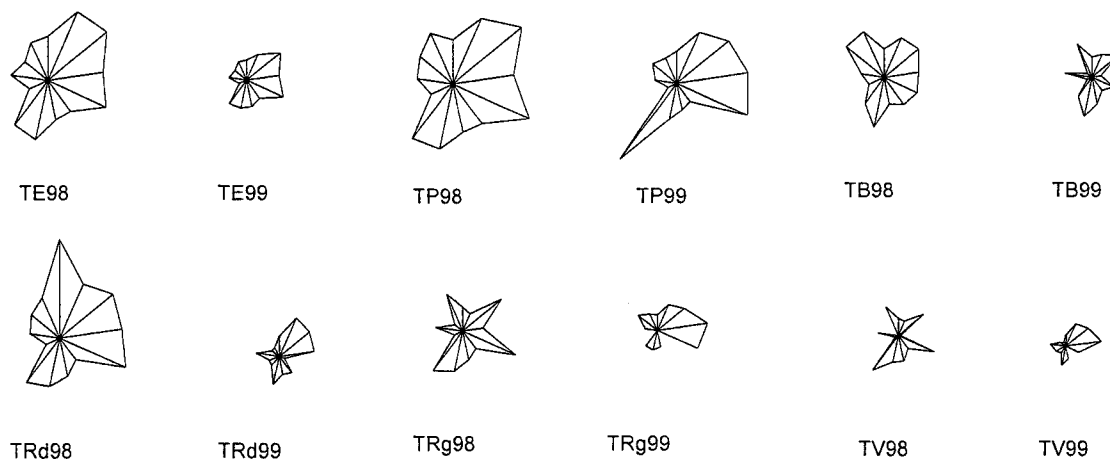


Figura 8.12 – Perfis antociânicos das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo

Legenda: T - Trincadeira; E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V – Vidigueira

Na figura 8.13 encontram-se os perfis antociânicos dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo

Também a observação dos perfis antociânicos obtidos para os vinhos da casta Trincadeira nos três anos em estudo, se bem que bastante parecidos entre si, nos mostra que a síntese destes compostos está muito dependente das condições edafo-climáticas das diferentes sub-regiões.

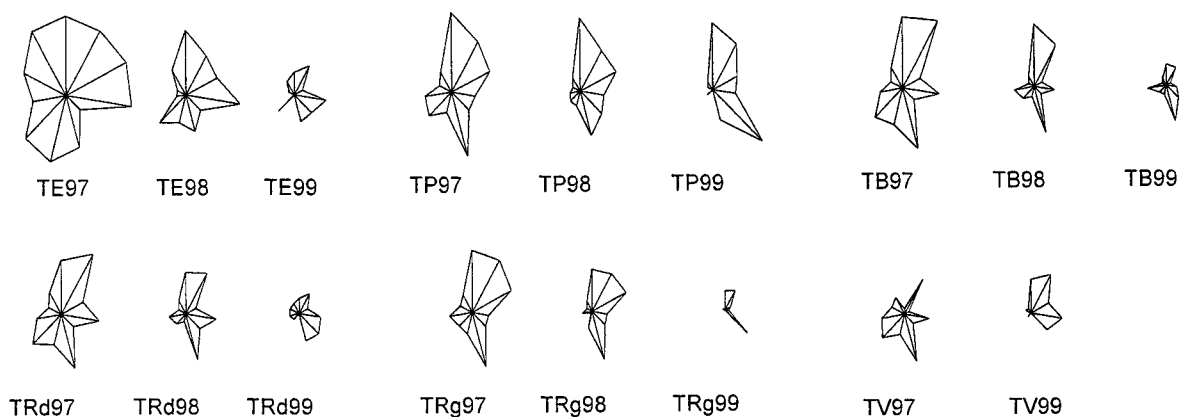


Figura 8.13 – Perfis anticipianos dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo

Legenda: T - Trincadeira; E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V - Vidigueira

Na figura 8.14 encontram-se os perfis obtidos para os aminoácidos livres das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões. Apesar de algumas semelhanças entre alguns perfis sobressai a ideia que a influência das condições edafo-climáticas se sobrepõe à influência varietal.

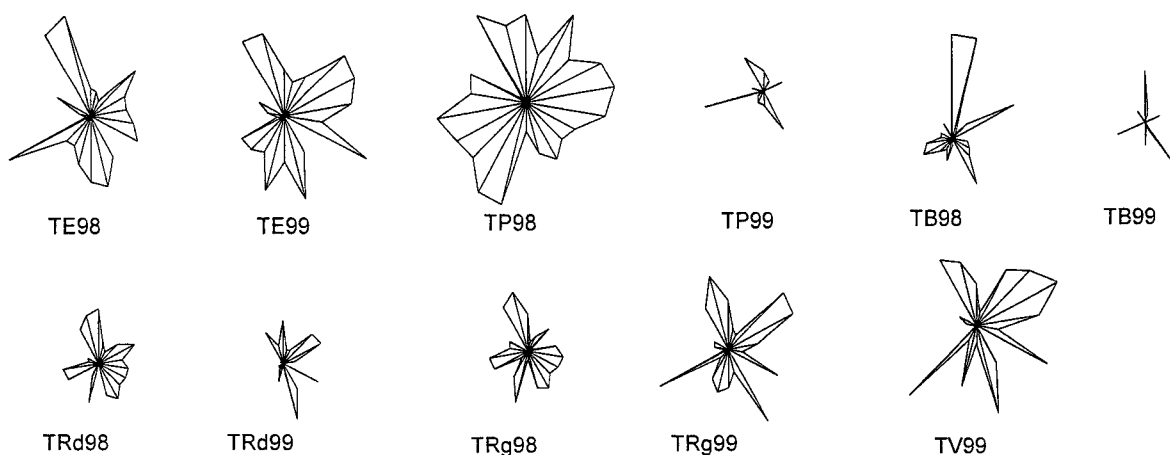


Figura 8.14 – Perfis em aminoácidos livres das uvas da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo

Legenda: T - Trincadeira; E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V – Vidigueira

Os perfis em aminoácidos livres dos vinhos da casta Trincadeira das diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo (figura 8.15) levam-nos à mesma conclusão que a obtida para os mostos desta casta. As diferenças entre os perfis de cada sub-região e entre os dois anos em estudo são evidentes.

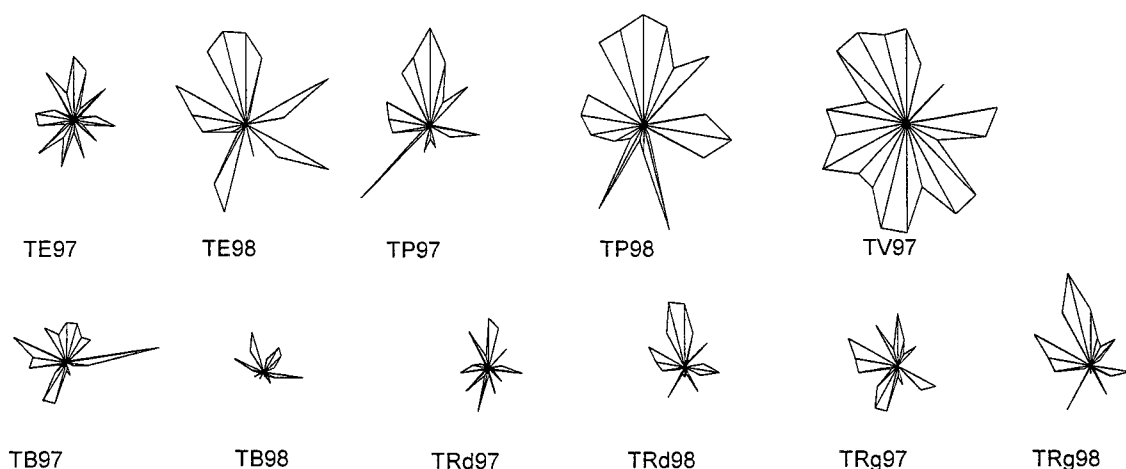


Figura 8.15 – Perfis em aminoácidos livres dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo

Legenda: T - Trincadeira; E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V - Vidigueira

O estudo dos compostos aromáticos de carácter varietal obtidos por hidrólise enzimática dos precursores glicosilados permitiu obter os perfis representados na figura 8.16.

Embora os perfis não se apresentem muito semelhantes entre si e, tal com aconteceu para a casta Roupeiro, é possível verificar que os diferentes condicionalismos edafo-climáticos tem influência na síntese destes compostos.

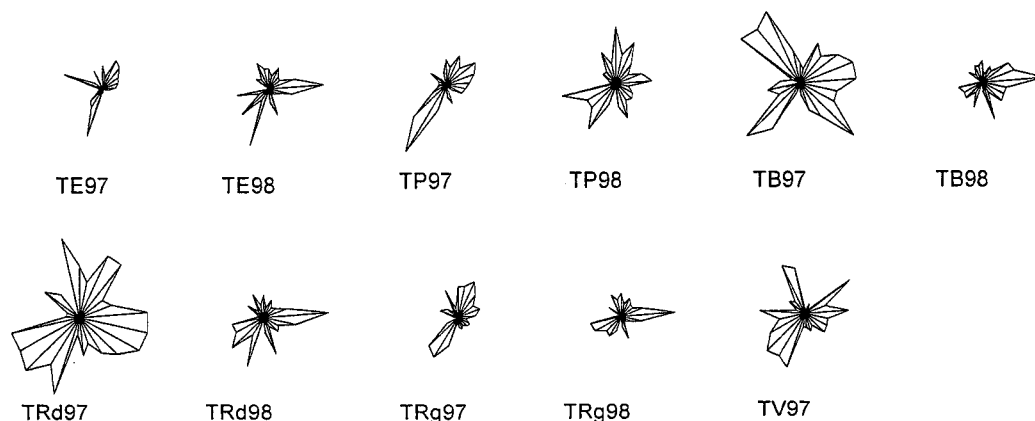


Figura 8.16 – Perfis aromáticos dos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões nos dois anos em estudo

Legenda: T - Trincadeira; E – Évora; P – Portalegre; B – Borba; Rd – Redondo; Rg – Reguengos; V - Vidigueira

Também para a casta Trincadeira este estudo demonstrou que determinados compostos mantêm relações entre si constantes:

| | |
|---|-----|
| Linalol / geraniol | < 1 |
| <i>trans</i> / <i>cis</i> dos óxidos pirânicos de linalol | > 1 |
| <i>trans</i> / <i>cis</i> dos óxidos furânicos de linalol | > 1 |
| <i>trans</i> / <i>cis</i> do 8-hidroxi-linalol | < 1 |
| 3-OH- β -damascona / 3-oxo- α -ionol | < 1 |

De um modo geral podemos afirmar que, nas amostras estudadas o perfil das antocianinas monoméricas e os compostos glicosilados precursores dos aromas, revelaram-se indicadores com grande potencial na caracterização e diferenciação de castas.

As antocianinas monoméricas, de entre os compostos estudados, parecem ser o grupo de compostos mais indicados para este fim. Este estudo, efectuado nas películas das uvas das castas tintas originou uma clara distinção entre as castas Aragonez, Tinta Caiada, Moreto e Castelão. As uvas da casta Moreto apresentam uma baixa percentagem de cianidina-3-monoglucósido e petunidina-3-monoglucósido. As uvas da casta Tinta Caiada apresentam uma baixa percentagem de malvidina-3-monoglucósido e peonidina-3-monoglucósido e uma elevada percentagem de petunidina-3-monoglucósido e de antocianinas cumariladas. As uvas da casta Aragonez apresentam uma baixa percentagem de malvidina-3-monoglucósido e peonidina-3-monoglucósido e uma elevada percentagem de petunidina-3-monoglucósido. A casta Castelão apresenta uma percentagem elevada de peonidina-3-monoglucósido e uma baixa percentagem de antocianinas acetiladas.

Quanto aos compostos glicosilados precursores dos aromas verificou-se ser possível estabelecer relações entre diversos compostos que parecem ser característicos das castas em estudo. Em algumas das castas em estudo sobressaíram características que podem ser importantes do ponto de vista da caracterização varietal. É o caso dos elevados teores em compostos terpênicos das uvas da casta Arinto. Também no que se refere aos teores em aminoácidos a casta Perrum apresentou teores muito baixos de prolina.

Em relação às sub-regiões estudadas, cujo ensaio incidiu nas castas Roupeiro e Trincadeira, as características estudadas nas uvas e nos vinhos respectivos, não reflectem diferenças assinaláveis entre as sub-regiões. De facto, e apesar de haver diferenças quantitativas nos compostos doseados, não foi possível obter uma clara separação destes vinhos em função da sub-região de origem.

Por último, o ano de colheita mostrou-se um factor importante na composição das uvas e dos vinhos, verificando-se que os teores encontrados variam, principalmente no que diz respeito aos compostos voláteis de fermentação onde se obteve uma clara separação das amostras em função do ano. As antocianinas monoméricas dos vinhos tintos também permitiram separar os vinhos em função do ano de origem, embora não tão claramente como no caso anterior. Também a análise sensorial permitiu obter alguma separação dos vinhos em

função do ano, nomeadamente os vinhos de 1997 que se encontram bem separados dos restantes.

VIII.2. Perspectivas de trabalho futuro

O estudo apresentado neste trabalho, pretendeu ser um contributo para a caracterização físico-química de uvas e vinhos elementares de castas da região do Alentejo, e permite-nos, com base nas conclusões que foi possível retirar, apontar linhas de investigação futuras que conduzam a novos resultados e mais consistentes.

O estudo efectuado às características das uvas e a experiência adquirida com o seu manuseamento, permite-nos referir o estudo das características texturais das uvas, como a sua resistência ao esmagamento e a firmeza das películas, que podem vir a ser úteis, não só do ponto de vista da caracterização, mas também por fornecer dados que podem ser importantes para um melhor transporte e manuseamento das uvas, e mesmo para se adaptarem a diferentes tecnologias. Este aspecto tem sido mais direccionado para as uvas de mesa, havendo muito pouca informação relativa às uvas para vinificação.

Em relação aos mostos das castas brancas a experiência mostrou-nos que a susceptibilidade dos mostos para oxidarem é distinta e este aspecto pode ser relevante para a obtenção de vinhos brancos de qualidade. O estudo das diferentes castas em relação à sua susceptibilidade para a oxidação, a caracterização da sua composição em compostos fenólicos capazes de serem oxidados e ainda o estudo das enzimas que participam nestes processos é uma linha de trabalho que sugerimos.

Apesar de estas castas não serem consideradas aromáticas, o estudo dos compostos varietais livres responsáveis pelo aroma das uvas e dos vinhos parece-nos também ser uma importante via para a caracterização varietal. Já em relação aos compostos aromáticos de fermentação, a metodologia que aprendemos poderá vir a ser útil no estudo de factores que afectem a composição dos vinhos nestes compostos, como a utilização de diferentes leveduras ou a influência da fermentação maloláctica.

Outra dúvida que este trabalho suscitou, e que seria interessante estudar, é a relação que eventualmente existe entre a composição em compostos hidroxicinamil tartáricos das uvas e dos vinhos e a sua composição em fenóis voláteis.

VIII.3. Bibliografia

- Alvarez, I.; Casp, I.; Zunica, L.; Aleixandre, J. L.; Garcia, M. J. (1997). Application of the multidimensional analysis to the differentiation of Spanish white wines. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **31** (2): 99-101.
- Andrade, P. B.; Mendes, G.; Falco, V.; Valentão, P.; Seabra, R. M. (2001). Preliminary study of flavonols in port wine grape varieties. *Food Chemistry* **73**: 397-399.

- Asensio, M. L.; Valdés, M. E.; Cabello, F. (2002). Characterisation of some Spanish white grapevine cultivars by morphology and aminoacids analysis. *Scientia Horticulturae* **93**: 289-299.
- Berente, B.; Garcia, D. d. I. C., Reichenbacher, M.; Danzer, K. (2000). Method development for the determination of anthocyanins in red wines by high-performance liquid chromatography and classification of German red wines by means of multivariate statistical methods. *Journal of Chromatography A* **871**: 95-103.
- Cacho, J.; Fernández, P.; Ferreira, V.; Castells, J. E. (1992). Evolution of five anthocyanidin-3-glucosides in the skin of the Tempranillo, Moristel, and Granacha grape varieties and influence of climatological variables. *Am. J. Enol. Vitic.* **43** (3): 244-248.
- Cástino, M.; Piracci, A.; Spera, G. (1981). La prolina nei vini a D.O.C.: Colli Albani, Frascati, Marino, Velletri, Trebbiano e Merlot d'Aprilia, Cesanese del Piglio, Montepulciano d'Abruzzo, Verdicchio di Jesi. *Vini d'Italia* **23** (135): 345 - 353.
- Climent, D., e Pardo, T. (1993). Study of phenolic composition of Bobal Grenache and Tempranillo varietal grapes. *Riv. Vitic. Enol.*, **3**: 35-44.
- Cravero, M. C., e Di Stefano, R. (1990). I composti fenolici e l'origine varietale delle uve. *Riv. Vitic. Enol.*, **1**: 33-44.
- Cravero, M. C.; Guidoni, S.; Schneider, A.; Di Stefano, R. (1994). Caractérisation variétale de cépages musqués à raisin coloré au moyen de paramètres ampélographiques descriptifs et biochimiques. *Vitis* **33**: 75-80.
- Cravero, M. C.; Guidoni, S.; Schneider, A.; Di stefano, R. (1995). Composizione terpenica e polifenolica di uva aromatiche a frutto colorato. *Annali dell'Istituto Sperimentale per l'Enologia Asti XXVI* (1120), 220-238.
- de la Presa-Owens, C.; Lamuela-Raventos, R. M.; Buxaderas, S.; Torre-Boronat, D. I. (1995). Differentiation and grouping characteristics of varietal grape musts from Penedès Region (I). *Am. J. Enol. Vitic.* **46** (3): 283-291.
- Douglas, D.; Cliff, M. A.; Reynolds, A. (2001). Canadian terroir: characterization of Riesling wines from the Niagara Peninsula. *Food Research International* **34**: 559-563.
- Ethiraj, S., e Suresh, E. R. (1982). The proline content of some experimental wines made in India - Research Note. *Am. J. Enol. Vitic.* **33** (4): 231 - 232.
- Etiévant, P., e Schlich, P. (1988). Varietal and geographic classification of French red wines in terms of elements, amino acids and aromatic alcohols. *J. Sci. Food Agric.* **45**: 25-41.
- Falqué, E.; Fernández, E.; Dubourdieu, D. (2001). Differentiation of white wines by their aromatic index. *Talanta* **54**: 271-281.
- Gallander, J. F.; Cahoon, G. A.; Beelman, R. B. (1969). Free amino acids in musts of eight eastern grape varieties. *Am. J. Enol. Vitic.* **20** (3): 140 - 145.

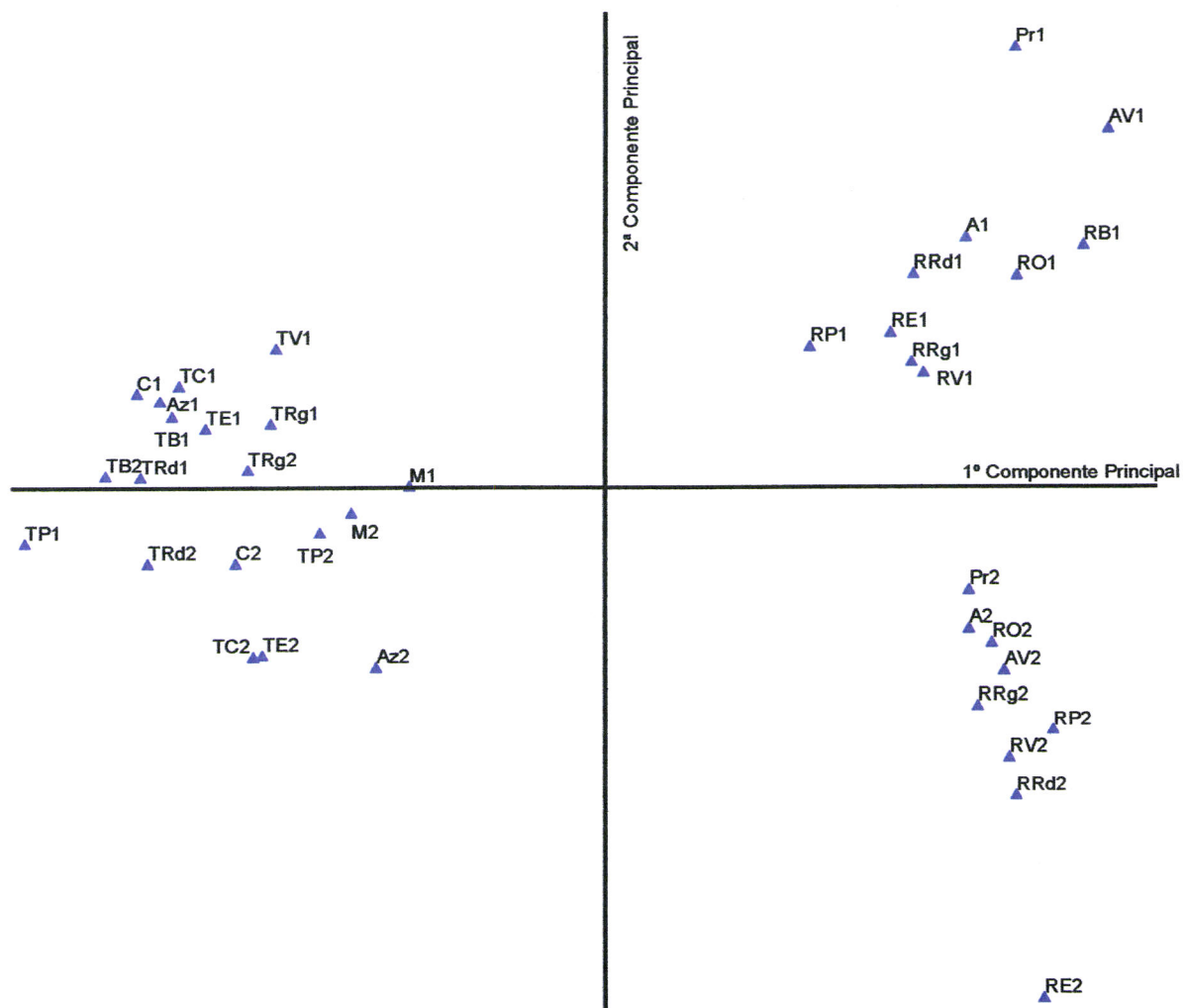
- Gonzales-Larraina, M.; Gonzales, A.; Medina, B. (1987). Les ions métalliques dans la différenciation des vins rouges des trois régions d'appellation d'origine Rioja. *Connaissance Vigne Vin* **21** (2): 127-140.
- Guadarrama, A.; Fernández, J. A.; Íñiguez, M.; Souto, J.; de Saja, J. A. (2001). Discrimination of wine aroma using an array of conducting polymer sensors in conjunction with solid-phase micro-extraction (SPME) technique. *Sensors and Actuators B* **77**: 401-408.
- Herrero-Latorre, C. e Medina, B. (1990). Utilisation de quelques éléments minéraux dans la différenciation des vins de Galice de ceux d'autres régions d'Espagne. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **24** (4): 147-156.
- Huang, Z. e Ough, C. S. (1989). Effect of vineyard locations, varieties, and rootstocks on the juice amino acid composition of several cultivars. *Am. J. Enol. Vitic.* **40** (2): 135-139.
- Latorre, M. J.; Herrero, C.; Medina, B. (1992). Utilisation de quelques éléments minéraux dans la différenciation des vins de Galice. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **26** (3): 185-193.
- López-Tamames, E.; Carro- Mariño, N.; Gunata, Y. Z.; Sapis, C.; Baumes, R.; Bayonove, C. (1997). Potential aroma in several varieties of Spanish grapes. *J. Agric. Food Chem.* **45**: 1729-1735.
- Marrengo, E.; Aceto, M.; Maurino, V. (2001). Classification of Nebbiolo-based wines from Piedmont (Italy) by means of solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry of volatile compounds. *Journal of Chromatography A* **943**: 123-137.
- Nogueira, J. M. F. e Nascimento, A. M. D. (1999). Analytical characterization of Madeira wine. *J. Agric. Food Chem.* **47** (2): 566-575.
- Ough, C. S. (1968). Proline content of grapes and wines. *Vitis* **7**: 321 - 331.
- Ough, C. S. e Stashak, R. M. (1974). Further studies on proline concentration in grapes and wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **25** (1): 7 - 12.
- Pozo-Bayón, M. A.; Pueyo, E.; Martín-Álvarez, P. J.; Polo, M. C. (2001). Polydimethylsiloxane solid phase microextraction gas chromatography method for the analysis of volatile compounds in wines. Its application to the characterization of varietal wines. *Journal of Chromatography A* **922**: 267-275.
- Roson, J.P.; Moutounet, M. (1992). Quantité d'anthocyanes et de tannins des raisins de quelques cépages du sud-ouest en 1988 et 1989. *Revue Française d'Enologie*, **3-4** (135): 17-27
- Sefton, M. A.; Francis, I. L.; Williams, P. J. (1993). The volatile composition of Chardonnay juices: a study by flavour precursor analysis. *Am. J. Enol. Vitic.* **44** (4): 359-370.
- Sefton, M. A.; Francis, I. L.; Williams, P. J. (1994). Free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Sauvignon blanc. *Journal of Food Science* **59** (1): 142-147.

- Singleton, V.L.; Trousdale, E. (1983). White wines phenolics: varietal and processing differences as shown by HPLC. *Am. J. Enol. Vitic.* **34** (1): 27-34
- Spayd, S. E. e Bagge-Andersen, J. (1996). Free amino acid composition of grape juice from 12. *Vitis vinifera* cultivars in Washington. *Am. J. Enol. Vitic.* **47** (4): 389-402.
- Vasconcelos, A. M. P. e Chaves das Neves, H. (1989). Characterization of elementary wines of *Vitis vinifera* varieties by pattern recognition of free amino acid profiles. *J. Agric. Food Chem.* **37**: 931-937.
- Vasconcelos, A. M. P. e Chaves das Neves, H. (1990). HRGC of wine free amino acids as a tool for elementary wine characterization. *Journal of High Resolution Chromatography* **13**: 495-498.
- Versini, G.; Orriols, I.; Dalla Serra, A. (1994). Aroma components of Galician Albariño, Loureira and Godello wines. *Vitis* **33**: 165-170.

ANEXOS

ANEXO 1

Projeção no plano definido pelas duas primeiras componentes principais dos vinhos brancos e tintos de 1997 e 1998 e dos compostos aromáticos de fermentação



Legenda: M – Moreto; TC – Tinta Caiada; C – Castelão; Az – Aragonez; TE – Trincadeira (Évora); TP – Trincadeira (Portalegre); TB – Trincadeira (Borba); TRg – Trincadeira (Reguengos); TRd – Trincadeira (Redondo); TV – Trincadeira (Vidigueira); AV – Antão Vaz; RO – Rabo de Ovelha; Pr – Perrum; A – Arinto; RE – Roupeiro (Évora); RB – Roupeiro (Borba); RP – Roupeiro (Portalegre); RV – Roupeiro da Vidigueira; RRd – Roupeiro (Redondo); RRg – Roupeiro Reguengos. 1 – 1997, 2 – 1998.

ANEXO 2

VINIFICAÇÕES ELEMENTARES

PROVA ORGANOLÉPTICA

1º IMPRESSÕES VISUAIS

a) - Cor

| | |
|--------------------------------|---|
| - franca, viva..... | 5 |
| - | 4 |
| - aceitável..... | 3 |
| - | 2 |
| - defeituosa, inaceitável..... | 1 |

b) – Aspecto

| | |
|---|---|
| - cristalino, brilhante com reflexos..... | 5 |
| - límpido sem reflexos..... | 4 |
| - aceitável..... | 3 |
| - empoado..... | 2 |
| - turvo..... | 1 |

2º IMPRESSÕES OLFACTIVAS ESTRICTAS

| | |
|---------------------------------|---|
| - aroma fino..... | 5 |
| - | 4 |
| - aceitável..... | 3 |
| - | 2 |
| - doente, impuro, estranho..... | 1 |

3º IMPRESSÕES GUSTATIVAS

a) – Impressões sápicas (sabor estricto e sabor táctil – fluidez plástica)

| | |
|---|---|
| - harmonia, equilíbrio..... | 5 |
| - | 4 |
| - aceitável, acidez correcta..... | 3 |
| - | 2 |
| - acidez excessiva ou insuficiente, impressão desagradável..... | 1 |

c) Aroma de boca (gusto-olfactivo)

| | |
|---------------------------------|---|
| - fino..... | 5 |
| - | 4 |
| - aceitável..... | 3 |
| - | 2 |
| - doente, impuro, estranho..... | 1 |

4º IMPRESSÃO DE CONJUNTO

| | |
|--------------------|---------|
| - excelente..... | 18 a 20 |
| - muito bom..... | 15 a 18 |
| - bom..... | 12 a 15 |
| - conveniente..... | 8 a 12 |
| - mau..... | 0 a 8 |

FICHA AUXILIAR DA PROVA ORGANOLÉPTICA

DATA

PROVADOR

| | | AMOSTRAS | | | | | | | | | |
|--------------------------|---|----------|--|---|--|---|--|---|--|---|--|
| IMPRESSÕES | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
| COR | 5 | | | | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | | | | |
| | 1 | | | | | | | | | | |
| ASPECTO | 5 | | | | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | | | | |
| | 1 | | | | | | | | | | |
| AROMA | 5 | | | | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | | | | |
| | 1 | | | | | | | | | | |
| GOSTO | 5 | | | | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | | | | |
| | 1 | | | | | | | | | | |
| AROMA DE BOCA | 5 | | | | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | | | | |
| | 1 | | | | | | | | | | |
| NOTA FINAL | | | | | | | | | | | |
| IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA | | | | | | | | | | | |