

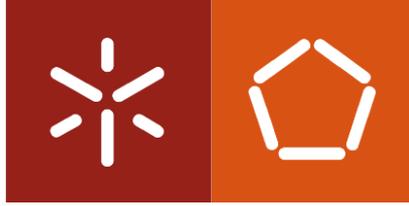


Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Zlatina Genisheva

**Caracterização aromática varietal das
castas brancas recomendadas para a
produção de vinho verde**



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Zlatina Genisheva

**Caracterização aromática varietal das
castas brancas recomendadas para a
produção de vinho verde**

Dissertação de Mestrado em Engenharia Biológica

Trabalho efectuado sob a orientação do

Professor Doutor José Maria Marques Oliveira

Agradecimentos

Мамо, тате благодаря ви за вярата в мен и за всеотдайната подкрепа. Маме ти винаги намираш време за мен и за моите безкрайни оплаквания и винаги успяваш да направиш деня по добър и слънчев. Благодаря и на бате, Златка, баба и дядо за насърчителните думи и утеха. Без вас нямаше да успея.

Gostaria de agradecer, na generalidade, a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a concretização deste trabalho.

Em particular, quero expressar a minha sincera gratidão ao Professor Doutor José Maria Marques Oliveira, orientador deste trabalho, pelo acompanhamento prestado no seu decurso e a paciência que teve comigo para me ensinar. Aprendi e continuo aprender imenso consigo, obrigada!

Ao Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho, agradeço o acolhimento e a disponibilização dos meios necessários para a realização deste trabalho.

Ao Professor José Teixeira o director do Mestrado em Engenharia dos Bioprocessos.

À Professora Doutora Rosário Oliveira agradeço pelo carinho com que me acolheu e ajudou.

À Estação Vitivinícola Amando Galhano (EVAG) e à Divisão de Vitivinicultura e Fruticultura da Direcção Regional de Agricultura de Entre Douro e Minho (DVF-DRAEDM) gostaria de agradecer a disponibilização das amostras e dos vinhos utilizados neste trabalho.

Agradeço à Eng.^a Maria José da Estação Vitivinícola Amândio Galhano e ao Eng.^o Óscar da Divisão de Vitivinicultura e Fruticultura da Direcção Regional de Agricultura de Entre Douro e Minho pela disponibilidade de ajudar a esclarecer as mais pequenas dúvidas.

Doutora Mar Vilanova, obrigada pela tua amizade e estímulo transmitidos, bem como na ajuda no tratamento estatístico dos dados.

Isabel Araújo, obrigada pela cuidadosa revisão do texto. Tu és uma grande amiga!

Maria e Abílio a minha sincera gratidão e respeito por tudo o que fizeram por mim.

Por fim, mas não menos importante, é com carinho que agradeço ao Ruca por toda a paciência, o incentivo e as palavras de encorajamento sempre que necessitava. Sei que não foi fácil para ti obrigada моя любовь.

Resumo

Portugal é um país de longa tradição vinícola. A região demarcada dos *Vinhos Verdes* é uma região que pelas suas características naturais de solo e clima, pelo aspecto sócio-económico e agrotécnico da sua agricultura e pelas pressões demográficas que tem sofrido ao longo dos tempos produz um vinho ímpar no mundo – o *Vinho Verde*. O *Vinho Verde* é um vinho com características únicas, devidas essencialmente ao meio geográfico, tendo em conta os factores naturais e humanos que estão na sua origem. Podem-se classificar os aromas do vinho em três grupos: o primário é, o secundário e o terciário. Os aromas primários ou varietais são os aromas da uva, que se encontram no mosto e passam para os vinhos. Estes aromas são muito frágeis e manifestam-se principalmente em vinhos brancos muito jovens e frescos. No caso dos *Vinhos Verdes*, uma vez que normalmente se pretende realçar as qualidades da casta de origem, é a componente varietal que assume maior importância com vista à sua elaboração.

Neste trabalho pretende-se estudar a composição aromática varietal, das sete castas recomendadas para a Região Demarcada dos *Vinhos Verdes*, que são as seguintes: *Alvarinho*, *Arinto*, *Avesso*, *Azal*, *Batoca*, *Loureiro* e *Trajadura*. Este estudo assume importância, tanto no que se refere à sua caracterização e diferenciação como no que diz respeito ao conhecimento mais aprofundado da matéria-prima, com vista ao melhor aproveitamento tecnológico, além disso, o facto de poderem existir compostos voláteis capazes de funcionar como marcadores da variedade, a sua caracterização pode assumir papel relevante na autenticação das uvas e dos vinhos. Numa segunda tarefa, semelhante à anterior, pretende-se estudar a possibilidade de discriminar os vinhos obtidos a partir das 7 variedades com base na quantificação de dois álcoois com 6 átomos de carbono ((*E*)-3-hexenol e (*Z*)-3-hexenol).

O estudo realizou-se para as sete castas da mesma vindima (2005) e uma vez que se trata de uma região Demarcada bastante ampla, torna-se importante fazer este estudo em mais do que um local, neste caso em Arcos de Valdevez e Felgueiras.

Ao nível do aroma, todas as variedades apresentam compostos semelhantes, embora os perfis aromáticos baseados nos compostos monoterpénicos, óxidos e dióis monoterpénicos e norisoprenóides em C₁₃ sejam diferentes. Os resultados demonstraram que as castas *Loureiro*, *Alvarinho* e *Arinto* podem ser diferenciadas. A casta *Loureiro* diferencia-se facilmente das outras 6, no que respeita à fracção livre do aroma das uvas, pois o composto mais abundante é o linalol. Assim também foi possível diferenciar a casta *Loureiro* por razão (*E*)-3-hexenol/(*Z*)-3-hexenol.

Abstract

Portugal is a country with a long tradition in winemaking. The demarcated region of *Vinhos Verdes* with its natural resources sociological and economic aspects, agriculture and demographic peculiarities is producing a wine like no other in the world- the *Vinho Verde*. The *Vinho Verde* is a wine with unique characteristics, due to geographic area, together with the natural and human factors that are in his origin. Wine aromas are generically classified into: Primary aromas (deriving from the grape), Secondary aromas (deriving from the fermentation processes) and Tertiary aromas (deriving from the ageing process). Primary aromas are derived from the grape and persist through the winemaking process. Aromas of this type are normally those described as floral or fruity and will gradually decrease with extended ageing of a wine, because of that they are typical characteristic of the young and fresh wines.

The aim of this work is to study the aromatic varietal composition of the seven grapes recommended in the Demarcated Region for the production of *Vinhos Verdes* that are the following: *Alvarinho*, *Arinto*, *Avesso*, *Azal*, *Batoca*, *Loureiro* and *Trajadura*. The study assume the importance, as much on what refers its characterization and differentiation as on more profound knowledge of the prime material, with the view of a better technological use. Some volatile compounds can have the function of marks for the type of grape variety so the characterization of the aromatic varietal composition can have an important part in the authentication of the grape variety and the wine. The study was made for the seven grape varieties for the year of 2005, from two places Arcos de Valdevez and Felgueiras. In a second part of this work was studied the possibility of differentiation of the wines produced by this grape varieties on the base of quantification of two alcohols with 6 carbon atoms ((*E*)-3-hexenol and (*Z*)-3-hexenol).

All the varieties showed similar aromatic compounds, although the aromatic profiles based on the alcohols, monoterpenic alcohols and C₁₃ norisoprenoids were different. By an Analyse of the Principal Components was made the conclusion that the grape varieties *Alvarinho*, *Arinto* and *Loureiro* can be discriminate from the others varieties. The *Loureiro* variety was descriminated easily due to its aromatic profile from the free fraction, of the grapes, where the most abundant compound was linalool. The results showed that (*E*)-3-hexenol/(*Z*)-3-hexenol ratio clearly discriminate the *Loureiro* wines.

Índice

| | |
|---|-------------|
| AGRADECIMENTOS | I |
| RESUMO | III |
| ABSTRACT | V |
| ÍNDICE | VII |
| LISTA DE FIGURAS | XI |
| LISTA DE TABELAS..... | XIII |
| CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO | 17 |
| 1 O VINHO..... | 19 |
| 2 HISTÓRIA DO VINHO | 20 |
| 3 A VINICULTURA EM PORTUGAL | 21 |
| 3.1 TIPOS DO VINHO..... | 23 |
| 4 REGIÃO DEMARCADA DOS VINHOS VERDES..... | 25 |
| 4.1 CLIMA E RELEVO | 28 |
| 4.2 GEOLOGIA E SOLO..... | 29 |
| 4.3 FACTORES HUMANOS (ASPECTOS FITOTÉCNICOS) | 30 |
| 4.3.1 <i>Amanhos da vinha</i> | 30 |
| 4.3.2 <i>Sistemas de condução</i> | 30 |
| 5 OS VINHOS VERDES BRANCOS..... | 33 |
| 5.1 VINHOS VERDES MONOVARIETAIS | 34 |
| 5.2 CASTAS BRANCAS RECOMENDADAS PARA A PRODUÇÃO DE VINHO VERDE | 34 |
| 5.2.1 <i>ALVARINHO</i> | 36 |
| 5.2.2 <i>ARINTO (Pedernã)</i> | 36 |
| 5.2.3 <i>AVESSO</i> | 37 |
| 5.2.4 <i>AZAL</i> | 38 |
| 5.2.5 <i>BATOCA</i> | 38 |
| 5.2.6 <i>LOUREIRO</i> | 39 |
| 5.2.7 <i>TRAJADURA</i> | 39 |
| 6 COMPOSTOS VOLÁTEIS E PRECURSORES DO AROMA DAS UVAS E DOS VINHOS..... | 40 |
| 6.1 CLASSIFICAÇÃO DO AROMA DO VINHO | 42 |
| 6.2 AROMA PRIMÁRIO | 43 |
| 6.2.1 <i>Aroma varietal</i> | 43 |
| 6.2.2 <i>Aroma pré-fermentativo</i> | 56 |
| 6.3 AROMA SECUNDÁRIO | 57 |
| 6.4 AROMA TERCIÁRIO | 58 |
| CAPÍTULO II – MATERIAIS E MÉTODOS..... | 59 |
| 7 PLANO EXPERIMENTAL..... | 61 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 8 | IDENTIFICAÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM | 62 |
| 8.1 | NOMENCLATURA | 62 |
| 8.2 | CARACTERÍSTICAS DAS VINHAS..... | 62 |
| 8.3 | CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS..... | 63 |
| 9 | MÉTODOS..... | 64 |
| 9.1 | CARACTERIZAÇÃO DOS MOSTOS E DOS VINHOS..... | 65 |
| 9.1.1 | <i>Parâmetros físico-químicos</i> | <i>65</i> |
| 9.2 | COMPOSTOS VOLÁTEIS..... | 66 |
| 9.2.1 | <i>Extracção dos compostos voláteis a partir das uvas.....</i> | <i>68</i> |
| 9.2.2 | <i>Extracção dos compostos voláteis a partir dos vinhos.....</i> | <i>69</i> |
| 9.3 | ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS | 69 |
| 9.4 | IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS..... | 70 |
| 9.5 | TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE RESULTADOS..... | 70 |
| | CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 71 |
| 10 | CARACTERIZAÇÃO DA VARIEDADE ALVARINHO..... | 73 |
| 10.1 | CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS UVAS | 73 |
| 10.2 | CARACTERIZAÇÃO EM COMPOSTOS VOLÁTEIS | 73 |
| 10.2.1 | <i>Fracção livre.....</i> | <i>73</i> |
| 10.2.2 | <i>Agliconas da fracção glicosilada.....</i> | <i>77</i> |
| 11 | CARACTERIZAÇÃO DA VARIEDADE ARINTO..... | 82 |
| 11.1 | CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS UVAS | 82 |
| 11.2 | CARACTERIZAÇÃO EM COMPOSTOS VOLÁTEIS | 82 |
| 11.2.1 | <i>Fracção livre.....</i> | <i>82</i> |
| 11.2.2 | <i>Agliconas da fracção glicosilada.....</i> | <i>86</i> |
| 12 | CARACTERIZAÇÃO DA VARIEDADE AVESSO..... | 90 |
| 12.1 | CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS UVAS | 90 |
| 12.2 | CARACTERIZAÇÃO EM COMPOSTOS VOLÁTEIS | 90 |
| 12.2.1 | <i>Fracção livre.....</i> | <i>90</i> |
| 12.2.2 | <i>Agliconas da fracção glicosilada.....</i> | <i>94</i> |
| 13 | CARACTERIZAÇÃO DA VARIEDADE AZAL | 98 |
| 13.1 | CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS UVAS | 98 |
| 13.2 | CARACTERIZAÇÃO EM COMPOSTOS VOLÁTEIS | 98 |
| 13.2.1 | <i>Fracção livre.....</i> | <i>98</i> |
| 13.2.2 | <i>Agliconas da fracção glicosilada.....</i> | <i>101</i> |
| 14 | CARACTERIZAÇÃO DA VARIEDADE BATOCA | 105 |
| 14.1 | CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS UVAS..... | 105 |
| 14.2 | CARACTERIZAÇÃO EM COMPOSTOS VOLÁTEIS | 105 |
| 14.2.1 | <i>Fracção livre.....</i> | <i>105</i> |
| 14.2.2 | <i>Agliconas da fracção glicosilada.....</i> | <i>108</i> |
| 15 | CARACTERIZAÇÃO DA VARIEDADE LOUREIRO..... | 112 |
| 15.1 | CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS UVAS..... | 112 |
| 15.2 | CARACTERIZAÇÃO EM COMPOSTOS VOLÁTEIS | 112 |
| 15.2.1 | <i>Fracção livre.....</i> | <i>112</i> |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 15.2.2 | <i>Agliconas da fracção glicosilada</i> | 116 |
| 16 | CARACTERIZAÇÃO DA VARIEDADE <i>TRAJADURA</i> | 120 |
| 16.1 | CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS UVAS. | 120 |
| 16.2 | CARACTERIZAÇÃO EM COMPOSTOS VOLÁTEIS | 120 |
| 16.2.1 | <i>Fracção livre</i> | 120 |
| 16.2.2 | <i>Agliconas da fracção glicosilada</i> | 124 |
| 17 | DESCRIMINAÇÃO DAS VARIEDADES | 127 |
| 17.1 | COMPOSTOS MONOTERPÉNICOS DA FRACÇÃO LIVRE | 127 |
| 17.2 | COMPOSTOS MONOTERPÉNICOS E NORISOPRENÓIDES EM C ₁₃ DA FRACÇÃO GLICOSILADA DAS UVAS..... | 132 |
| 17.3 | ISÓMEROS DO 3-HEXENOL DA FRACÇÃO LIVRE DOS VINHOS..... | 141 |
| 18 | CONCLUSÕES | 143 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 147 |

Lista de Figuras

| | |
|---|-----|
| Figura 3-1 Dominações de Origem em Portugal (Instituto da Vinha e do Vinho, www.ivv.min-agricultura.pt , acedido em Maio de 2007) | 22 |
| Figura 3-2 Denominações Regionais em Portugal. (Instituto da Vinha e do Vinho, (www.ivv.min-agricultura.pt , acedido em Maio de 2007)) | 24 |
| Figura 4-1 Região Demarcada dos <i>Vinhos Verdes</i> | 28 |
| Figura 6-1 Componentes do aroma varietal (adaptado de Baumes <i>et al.</i> , 1994). | 44 |
| Figura 6-2 Principais monoterpenóis encontrados nas uvas e nos vinhos..... | 47 |
| Figura 9-1 Tecnologia empregue na elaboração dos vinhos DVF. | 64 |
| Figura 9-2 Tecnologia empregue na elaboração dos vinhos EVAG..... | 65 |
| Figura 10-1 Teor dos compostos da fracção livre (excepto compostos em C ₆) do aroma das uvas da casta <i>Alvarinho</i> | 76 |
| Figura 10-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta <i>Alvarinho</i> | 79 |
| Figura 11-1 Teores dos compostos da fracção livre do aroma (excepto compostos em C ₆) das uvas da casta <i>Arinto</i> | 85 |
| Figura 11-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta <i>Arinto</i> | 88 |
| Figura 12-1 Teores dos compostos da fracção livre do aroma (excepto compostos em C ₆) das uvas da casta <i>Avesso</i> | 92 |
| Figura 12-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta <i>Avesso</i> | 96 |
| Figura 13-1 Teores dos compostos da fracção livre do aroma (excepto compostos em C ₆) das uvas da casta <i>Azal</i> | 101 |
| Figura 13-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta <i>Azal</i> | 104 |
| Figura 14-1 Teores dos compostos da fracção livre do aroma (excepto compostos em C ₆) das uvas da casta <i>Batoca</i> | 107 |
| Figura 14-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta <i>Batoca</i> | 111 |
| Figura 15-1 Teores dos compostos da fracção livre do aroma (excepto compostos em C ₆) das uvas da casta <i>Loureiro</i> | 114 |
| Figura 15-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta <i>Loureiro</i> | 118 |
| Figura 16-1 Teores dos compostos da fracção livre do aroma (excepto compostos em C ₆) das uvas da casta <i>Trajadura</i> | 123 |
| Figura 16-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta <i>Trajadura</i> | 124 |
| Figura 17-1 Perfil monoterpénico da fracção livre das variedades <i>Alvarinho</i> , <i>Arinto</i> , <i>Avesso</i> , <i>Azal</i> , <i>Batoca</i> , <i>Loureiro</i> e <i>Trajadura</i> (cada coluna corresponde à contribuição em percentagem de cada composto na concentração total. | 128 |
| Figura 17-2 Dendograma para os compostos monoterpénicos da fracção livre | 130 |
| Figura 17-3 Análise de Componentes Principais aplicada aos compostos monoterpénicos da fracção livre das 7 castas de EVAG..... | 131 |
| Figura 17-4 Análise de Componentes Principais aplicada aos monoterpenos da fracção livre das 7 castas da DVF..... | 132 |
| Figura 17-5 Perfil monoterpénico da fracção glicosilada das variedades <i>Alvarinho</i> , <i>Arinto</i> , <i>Avesso</i> , <i>Azal</i> , <i>Batoca</i> , <i>Loureiro</i> e <i>Trajadura</i> (cada coluna corresponde à contribuição em percentagem de cada composto na concentração total). | 133 |

| | |
|---|-----|
| Figura 17-6 Perfil em norisoprenóides em C ₁₃ da fracção glicosilada das variedades <i>Alvarinho, Arinto, Avesso, Azal, Batoca, Loureiro e Trajadura</i> (cada coluna corresponde à contribuição em percentagem de cada composto na concentração total). | 135 |
| Figura 17-7 Dendograma para os monoterpenos da fracção glicosilada | 136 |
| Figura 17-8 Dendograma para os norisoprenóides em C ₁₃ da fracção glicosilada | 137 |
| Figura 17-9 Análise de Componentes Principais aplicada aos monoterpenos da fracção glicosilada das 7 castas da EVAG..... | 136 |
| Figura 17-10 Análise de Componentes Principais aplicada aos monoterpenos da fracção glicosilada das 7 castas da DVF..... | 136 |
| Figura 17-11 Análise de Componentes Principais aplicada aos norisoprenóides em C ₁₃ da fracção glicosilada das 7 castas da EVAG..... | 137 |
| Figura 17-12 Análise de Componentes Principais aplicada aos norisoprenóides em C ₁₃ da fracção glicosilada das 7 castas da DVF..... | 138 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 6-1 Limiar de percepção e odor dos principais álcoois terpénicos (adaptado de Oliveira, 2000) | 46 |
| Tabela 6-2. Descrição e limiar de percepção dos principais metoxipirazinas | 49 |
| Tabela 6-3 Limiares de percepção, odores e teores, nalguns vinhos, dos principais tióis voláteis favoráveis à qualidade (adaptado de Oliveira, 2000) | 51 |
| Tabela 8-1 Nomenclatura atribuída às amostras recolhidas na EVAG e na DVF .. | 62 |
| Tabela 8-2 Características das vinhas da EVAG e da DVF | 63 |
| Tabela 8-3 Resumo das características físico-químicas dos solos..... | 63 |
| Tabela 9-1. Datas das vindimas das amostras da EVAG e da DVF | 64 |
| Tabela 10-1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras <i>Alvarinho</i> | 73 |
| Tabela 10-2 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta <i>Alvarinho</i> e teste t-Student para a comparação das médias | 74 |
| Tabela 10-3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C_6), nas duas amostras da variedade <i>Alvarinho</i> | 76 |
| Tabela 10-4 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção ligada do aroma das uvas da casta <i>Alvarinho</i> e teste t-Student para a comparação das médias | 78 |
| Tabela 10-5 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade <i>Alvarinho</i> | 80 |
| Tabela 11-1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras <i>Arinto</i> ... | 82 |
| Tabela 11-2 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta <i>Arinto</i> e teste t-Student para a comparação das médias | 83 |
| Tabela 11-3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C_6), nas duas amostras da variedade <i>Arinto</i> | 84 |
| Tabela 11-4 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade <i>Arinto</i> | 86 |
| Tabela 11-5 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção ligada do aroma das uvas da casta <i>Arinto</i> e teste t-Student para a comparação das médias | 87 |
| Tabela 12-1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras <i>Avesso</i> | 90 |
| Tabela 12-2 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta <i>Avesso</i> e teste t-Student para a comparação das médias | 91 |
| Tabela 12-3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C_6), nas duas amostras da variedade <i>Avesso</i> | 93 |
| Tabela 12-4 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95%) dos compostos voláteis da fracção ligada do aroma das uvas da casta <i>Avesso</i> e teste t-Student para a comparação das médias | 94 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 12–5 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade <i>Avesso</i> | 96 |
| Tabela 13–1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras <i>Azal</i> | 98 |
| Tabela 13-2 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95%) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta <i>Azal</i> e teste t-Student para a comparação das médias..... | 99 |
| Tabela 13-3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C_6), nas duas amostras da variedade <i>Azal</i> | 100 |
| Tabela 14–1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras <i>Batoca</i> | 105 |
| Tabela 14–2 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta <i>Batoca</i> e teste t-Student para a comparação das médias..... | 106 |
| Tabela 14-3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C_6), nas duas amostras da variedade <i>Batoca</i> | 108 |
| Tabela 14–4 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta <i>Batoca</i> e teste t-Student para a comparação das médias..... | 109 |
| Tabela 14–5 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade <i>Batoca</i> | 111 |
| Tabela 15–1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras <i>Loureiro</i> | 112 |
| Tabela 15–2 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta <i>Loureiro</i> e teste t-Student para a comparação das médias..... | 113 |
| Tabela 15-3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C_6), nas duas amostras da variedade <i>Loureiro</i> | 115 |
| Tabela 15–4 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta <i>Loureiro</i> e teste t-Student para a comparação das médias..... | 116 |
| Tabela 15–5 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade <i>Loureiro</i> | 118 |
| Tabela 16–1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras <i>Trajadura</i> | 120 |
| Tabela 16-2 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta <i>Trajadura</i> e teste t-Student para a comparação das médias..... | 121 |
| Tabela 16–3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C_6), nas duas amostras da variedade <i>Trajadura</i> | 123 |
| Tabela 16-4 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta <i>Trajadura</i> e teste t-Student para a comparação das médias..... | 125 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 16-5 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade <i>Trajadura</i> | 126 |
| Tabela 18-1 Características físico-químicas dos vinhos provenientes da DVF ... | 141 |
| Tabela 18-2 Teor médio (<i>C</i>) e intervalo de confiança (95 %) para o (<i>E</i>)-3-hexenol e o (<i>Z</i>)-3-hexenol e o valor da razão (<i>E</i>)-3-hexenol/(<i>Z</i>)-3-hexenol | 142 |

Capítulo I – Introdução



1 O vinho

CORPUS SANUS VINUS SANUS

A informação aqui apresentada baseia-se nas páginas WEB do *Organisation Internationale de la Vigne et du Vin* <http://www.OIV.int>, da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes em <http://www.cvrvv.pt>, da Instituto da Vinha e do Vinho www.ivv.min-agricultura.pt, e também a página www.academiadovinho.com.

O vinho é umas das bebidas mais conhecidas em todo o mundo. Hoje em dia está presente na vida do *Homo sapiens*, de tal maneira que é impossível imaginar o nosso dia a dia sem a sua existência.

O momento e a localidade em que o homem bebeu o primeiro trago de vinho continuam uma incerteza. As antigas civilizações elegeram deuses como os dadores do vinho, Dionísio na Grécia, Osíris no Egito e Baco em Roma. Outros partilham a opinião de que o vinho nasceu no Oriente. De qualquer modo, sabe-se que a vinha espontânea (*Vitis silvestris*) existe há mais de um milhão de anos.

O cultivo da vinha está desenvolvido em todo o mundo, sendo no entanto favorecida pelo clima moderado. A vinha cultivada, chamada *Vitis vinifera*, adapta-se bem em diferentes climas e solos. Existem várias espécies distribuídas pelo mundo – são conhecidas cerca de 8000 variedades.

O vinho e a vinicultura têm importância internacional em diferentes aspectos da vida, como por exemplo no sector económico. O vinho é um dos maiores prazeres da vida.

Pelas estatísticas do OIV (*Organisation Internationale de la Vigne et du Vin*, www.OIV.int 20 de Outubro de 2007), no ano 2004 a vinha ocupa 7923×10^6 ha no mundo inteiro. No mesmo ano foram produzidos $298,2 \times 10^6$ hL de vinho: África com $10,9 \times 10^6$ hL, América com $48,8 \times 10^6$ hL, Ásia com $13,4 \times 10^6$ hL, Europa com 210×10^6 hL, Austrália e Nova Zelândia com 15×10^6 hL. A Europa é o continente com a maior extensão e tradição. Para o ano 2006 a produção mundial do vinho variou entre $279,9 \times 10^6$ hL e $287,3 \times 10^6$ hL, tendo a Europa produzido $246,8 \times 10^6$ hL.

2 História do vinho

Desde os tempos mais remotos, o vinho tem vindo a desempenhar um papel de relevo em quase todas as civilizações, não sendo ultrapassado por nenhum outro produto da agricultura. Há 2 milhões de anos já coexistiam as uvas e o homem que as podia colher. Os arqueólogos aceitam o acúmulo de sementes de uva como evidência (pelo menos com forte probabilidade) da elaboração de vinhos. As mais antigas sementes de uvas cultivadas foram descobertas na Geórgia (Rússia) e datam de 7000 a.C. a 5000 a.C. (datadas por marcação de carbono). O mais antigo registo de vinhas cultivadas *Vitis Vinifera* foi encontrado no Médio Oriente e na China. A Mesopotâmia e a Caucásica são consideradas as primeiras regiões do vinho na Ásia Oeste. A Mesopotâmia ofereceu excelentes condições agrícolas causadas pela abundância de água entre-os-rios Tigre e Eufrates. Na Europa, o vinho existia especialmente em países situados na parte leste do Mediterrâneo – na zona do mar Cáspio e do Mar Negro. Mais tarde, na Grécia, o consumo do vinho tornou-se um hábito. Os gregos transportaram vinhas para as suas colónias na Sicília e no sul de Itália. Investigadores arqueólogos e alguns documentos indicam que a vinicultura foi importada para a Península Ibérica pelos gregos e pelos fenícios no século 8 antes de Cristo. Repleto de simbologia, impregnado de religiosidade e de misticismo, o vinho surge desde muito cedo na literatura, tornando-se fonte de lendas e inspiração de mitos. As expressões "dádiva de deuses", "Sangue de Cristo", e "essência da própria vida" atribuídas a este produto corroboram bem o papel do vinho na vertente cultural bem como a sua importância na nossa civilização, a que chamamos "ocidental", cujos fundamentos se encontram no direito romano e na religião cristã, que desde sempre enaltecem e dignificam este saboroso líquido.

A mais citada de todas as lendas sobre a descoberta do vinho é uma versão persa que fala sobre Jamshid, um rei persa semi-mitológico que parece estar relacionado com Noé, pois teria construído um grande muro para salvar os animais do dilúvio. Na corte de Jamshid, as uvas eram mantidas em jarras para serem comidas fora da estação. Certa vez, uma das jarras estava cheia de sumo e as uvas espumavam e exalavam um cheiro estranho sendo deixadas de lado por serem inapropriadas para comer e consideradas como um possível veneno. Uma donzela do harém tentou matar-se ingerindo aquilo que pensava tratar-se de veneno. Ao invés da morte ela encontrou alegria e um repousante sono. Ela narrou o ocorrido ao rei que ordenou, então, que uma grande quantidade de vinho fosse feita e Jamshid e a sua corte beberam da nova bebida.

3 A Vinicultura em Portugal

Pensa-se que a vinha terá sido cultivada pela primeira vez em terras da Península Ibérica (vales do Tejo e do Sado), cerca de 2 000 anos a.C., pelos Tartessos. No século VII a.C. os Gregos instalaram-se na Península Ibérica e desenvolveram a viticultura, dando uma particular atenção à arte de fazer vinho. Crê-se que no século VI a.C. os Celtas, a quem a videira já era familiar, teriam trazido para a Península as variedades que cultivavam. É também provável que tenham trazido técnicas de tanoaria. Em 15 a.C., a romanização na Península contribuiu para a modernização da cultura da vinha, com a introdução de novas variedades e com o aperfeiçoamento de certas técnicas de cultivo, designadamente a poda. Nesta época, a cultura da vinha teve um desenvolvimento considerável, dada a necessidade de se enviar frequentemente vinho para Roma, onde o consumo aumentava e a produção própria não satisfazia a procura. Com a expansão do Cristianismo o vinho torna-se então indispensável para o acto sagrado da comunhão. Os documentos canónicos da época evidenciam a "obrigatoriedade" da utilização do vinho genuíno da videira na celebração da missa. Documentos existentes, confirmam a importância da vinha e do vinho no território português, mesmo antes do nascimento da nacionalidade.

Durante toda a Alta Idade Média, a igreja foi a principal produtora de vinho e a fiel depositária dos mais profundos conhecimentos desta cultura, sobretudo por mérito das ordens religiosas de S. Bento e de Cister.

Durante vários séculos a vinicultura portuguesa sofreu grande desenvolvimento e ganhou popularidade. A revolução das estruturas de transportes e comunicações e às novas tecnologias que se desenvolveram durante a segunda metade do século XIX, resultou numa evolução dos vinhos.

Na Europa e em Portugal apareceu a necessidade de proteger a genuinidade cultural e a qualidade do vinho, isto é, controlar as denominações de origem com o objectivo de reduzir a probabilidade de, vinhos de qualidade inferior serem classificados como vinhos de alta qualidade. Em Portugal esta campanha começou com o estabelecimento da região do Douro. Algumas outras regiões de vinho com qualidade e características autênticas, como Bucelas, Carcavelos, Colares, Dão, Madeira, Setúbal e *Vinhos Verdes*, foram reconhecidas oficialmente em 1907 e 1908 com a demarcação de suas respectivas áreas geográficas. A lei estabeleceu a demarcação de diferentes regiões produtoras de vinho com fronteiras rigidamente definidas (artigo 10 da Carta de Lei de 18

3.1 Tipos do vinho

Os vinhos portugueses são classificados em três níveis de qualidade:

Vinho de Mesa

Vinho, cuja produção pode ser feita em qualquer região do país, e que não se enquadra nas categorias mencionadas a seguir.

Vinho Regional

Vinho de mesa com Indicação Geográfica, produzido com, no mínimo, 85 % de uvas provenientes da região especificada. Hoje existem muitos vinhos regionais de qualidade igual ou superior à dos vinhos DOC, havendo inclusive alguns bons produtores que, por não concordar com as regras impostas pelas comissões reguladoras dessa categoria, passaram a rotular os seus vinhos como regionais. Portugal tem 11 Denominações Regionais, representados na Figura 3-2.

- Vinho Regional MINHO
- Vinho Regional TRANSMONTANO
- Vinho Regional DURIENSE
- Vinho Regional BEIRAS
- Vinho Regional RIBATEJANO
- Vinho Regional ESTREMADURA
- Vinho Regional ALENTEJANO
- Vinho Regional TERRAS DO SADO
- Vinho Regional ALGARVE
- Vinho Regional TERRAS MADEIRENSES
- Vinho Regional AÇORES

Vinho de Qualidade Produzido em Região Determinada (VQPRD)

Para atender ao Mercado Comum Europeu foi criada a nomenclatura Vinho de Qualidade Produzido em Região Determinada (VQPRD). Esta designação engloba todos os vinhos classificados como DOC (Denominação de Origem Controlada) e IPR (Indicação de Proveniência Regulamentada).

Existe também nomenclatura aplicável aos vinhos licorosos e espumantes:

- VLQPRD – Vinho Licoroso de Qualidade Produzido em Região Determinada
- VEQPRD – Vinho Espumante de Qualidade Produzido em Região Determinada
- VFQPRD – Vinho Frisante de Qualidade Produzido em Região Determinada

Vinho de Denominação de Origem Controlada (DOC)

Teoricamente é a categoria de mais alto nível de qualidade e identifica o vinho produzido em região delimitada, sujeito a regras mais restritas quanto à procedência e variedades de uvas utilizadas, o método de vinificação, o teor alcoólico, o tempo de envelhecimento, etc. Equivale à AOC (Appellation D'Origine Contrôlée) francesa, à DOCG (Denominazione D'Origine Controllata e Garantita) italiana e à DO (Denominación de Origen) espanhola.

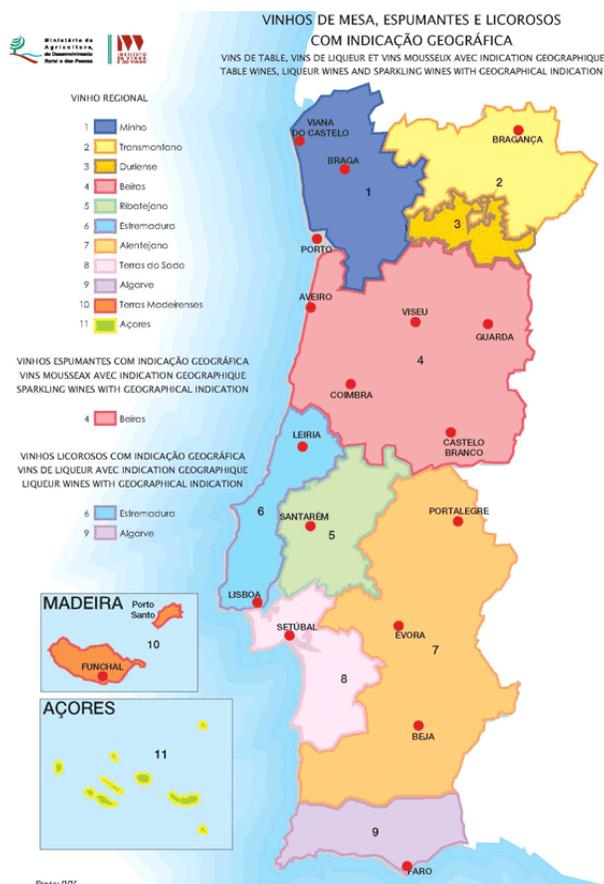


Figura 3-2 Denominações Regionais em Portugal. (Instituto da Vinha e do Vinho, (www.ivv.min-agricultura.pt, acedido em Maio de 2007))

Indicação de Proveniência Regulamentada (IPR)

Designação utilizada para vinhos que, embora gozando de características particulares, terão de cumprir, num período mínimo de 5 anos, todas as regras estabelecidas para a produção de vinhos de grande qualidade para poderem, então, passar à classificação de DOC.

4 Região demarcada dos *Vinhos Verdes*

Têm sido publicados vários trabalhos sobre a Região dos *Vinhos Verdes*. A caracterização aqui apresentada (até ao fim deste capítulo) baseia-se fundamentalmente nas obras de Feijó e Cardoso (1990) - “Os Vinhos Verdes”, de Galhano (1986) - “O *Vinho Verde* - Uma Região Demarcada, Uma Denominação de Origem”, e de Oliveira e Pinho (1993) - “Compêndio de Ampelologia”. A página WEB da Comissão de Viticultura da Região dos *Vinhos Verdes* em <http://www.cvrvv.pt> (acedido em Maio de 2007) e um documento difundido pelo seu Departamento de Marketing “O *Vinho Verde* e a sua Região Demarcada” (CVRVV, 1999), forneceram também importante contribuição para a elaboração deste capítulo.

O noroeste de Portugal é uma região com menos de 700 m de altitude e rica em água. Isto contribuiu para a concentração demográfica e iniciação de cultivo de alguns produtos agrícolas em pequenas unidades. Esta região é atravessada, na direcção Este-Oeste, pelos inúmeros vales dos rios, e de Este é protegida pelos montes. Os rios constituem uma fértil base para o cultivo da vinha.

A Região Demarcada dos *Vinhos Verdes* é a maior do país e uma das maiores na Europa. Ocupa aproximadamente 7 000 km² com cerca de 35 000 hectares de vinha. Esta região quase se ajusta à área da antiga província de Entre-Douro-e-Minho. Ocupa todo o Noroeste português e os limites geográficos estão definidos naturalmente: a norte é confinada pelo rio Minho, a nascente e sul por uma sucessão de serras que separam a região do interior do País, e a poente pelo oceano Atlântico. No interior da região predominam as serras, sendo a mais elevada a Serra da Peneda com 1 373 m de altitude.

Em 1908, a Denominação de Origem Controlada *Vinho Verde* foi reconhecida pela Carta de Lei de 18 de Setembro, considerando-se uma das mais antigas Regiões Vitivinícolas reconhecidas em Portugal – região Minho.

No entanto, só em 1929 lhe foi concedido, com o estabelecimento dos limites geográficos actuais, estatuto próprio e definitivo que caracteriza os seus vinhos e que criou, ao mesmo tempo, a Comissão de Viticultura da Região dos *Vinhos Verdes*. Trata-se de uma associação interprofissional que representa a região demarcada, cabendo-lhe dar apoio técnico à viticultura, proceder ao controlo da qualidade e origem e promover os *Vinhos Verdes* no mercado interno e na exportação. No decreto nº 16.684, publicado no Diário do Governo 1ª Série, de 2 de Abril de 1929, o *Vinho Verde* é definida como:

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

Em 1935, são definidas as características analíticas do *Vinho Verde* para exportação (Portaria n.º 8.303, de 3 de Dezembro de 1935). Em 1937 foi publicada a Portaria nº 8596 de 15 de Janeiro de 1937, que define as características analíticas do *Vinho Verde* no país. Nos finais dos anos 50, cerca de 90 % da produção ainda era consumida na Região, correspondendo a restante percentagem a exportações.

Grande significado à escala mundial, foi a aceitação do relatório de reivindicação da Denominação de Origem *Vinho Verde*, apresentado ao OIV – “*Office International de la Vigne et du Vin*” –, em Paris (1949), e posteriormente, o reconhecimento do registo internacional desta Denominação de Origem pela OMPI – Organização Mundial da Propriedade Intelectual, em Genebra (1973). Assim a designação *Vinho Verde* foi conhecida internacionalmente e atribuída a um vinho com características únicas, devidas essencialmente ao meio geográfico, tendo em conta os factores naturais e humanos que estão na sua origem.

Em 1956 foi desenvolvido o Plano de Propaganda e Fomento de Adegas Cooperativas para a Região dos *Vinhos Verdes*. Daqui resultou o estabelecimento de 21 adegas cooperativas, algumas das quais se associaram na União da Adegas Cooperativas da Região dos *Vinhos Verdes* (Vercoop). As adegas foram equipadas com equipamento moderno de vinificação e contribuíram desse modo para aumentar a qualidade dos vinhos produzidos na região.

Em 1959 o Decreto-Lei n.º 42.590, de 16 de Outubro, cria o selo de garantia e o Decreto n.º 43.067, de 12 de Julho de 1960, publica o respectivo regulamento. Importante foi o reconhecimento de um estatuto próprio para as aguardentes víquicas e bagaceiras produzidas na Região Demarcada, o que aconteceu em 1984 com o Decreto-Lei 39/84, de 2 de Fevereiro.

Como consequência da entrada de Portugal da Comunidade Europeia foi proclamada, em 1985, a Lei-Quadro das Regiões Demarcadas Vitivinícolas, que determinou uma reformulação da estrutura orgânica da Comissão de Viticultura da Região dos *Vinhos Verdes*. Por último, em 1992 foi aprovado o novo estatuto da Região pelo Decreto-Lei n.º. 10/92, de 3 de Fevereiro de 1992. Recentemente foi efectuada uma actualização pelo Decreto-Lei n.º. 263/99, de 14 de Julho (alterado pelo Decreto-Lei n.º. 449/99, de 4 de Novembro) quanto a diversas disposições relativas à produção e ao comércio da denominação de origem *Vinho Verde*. A Portaria n.º 28/2001, de 16 de Janeiro, estabelece as Sub-regiões produtoras referidas no artigo 3º do anterior diploma, reconhecendo ainda para a sub-região de Monção e designação *Vinho Verde Alvarinho*.

A Portaria n.º 28/2001, de 16 de Janeiro de 2001, reconheceu as seguintes nove Sub-Regiões para os VQPRD *Vinho Verde*, que podem ser utilizadas como complemento daquela Denominação de Origem: **Monção, Lima, Cávado, Ave, Basto, Sousa, Amarante, Baião e Paiva**. (Figura 4-1).

Cada uma produz *Vinho Verde* com características distintas, sendo notórias as diferenças entre os vinhos produzidos no norte ou no sul da região. Por exemplo, o *Alvarinho* de Monção é um vinho branco seco e bastante encorpado, enquanto o *Loureiro* do vale do Lima é mais suave e perfumado. A Região esta dividida em 45 concelhos pertencentes a 6 distritos.

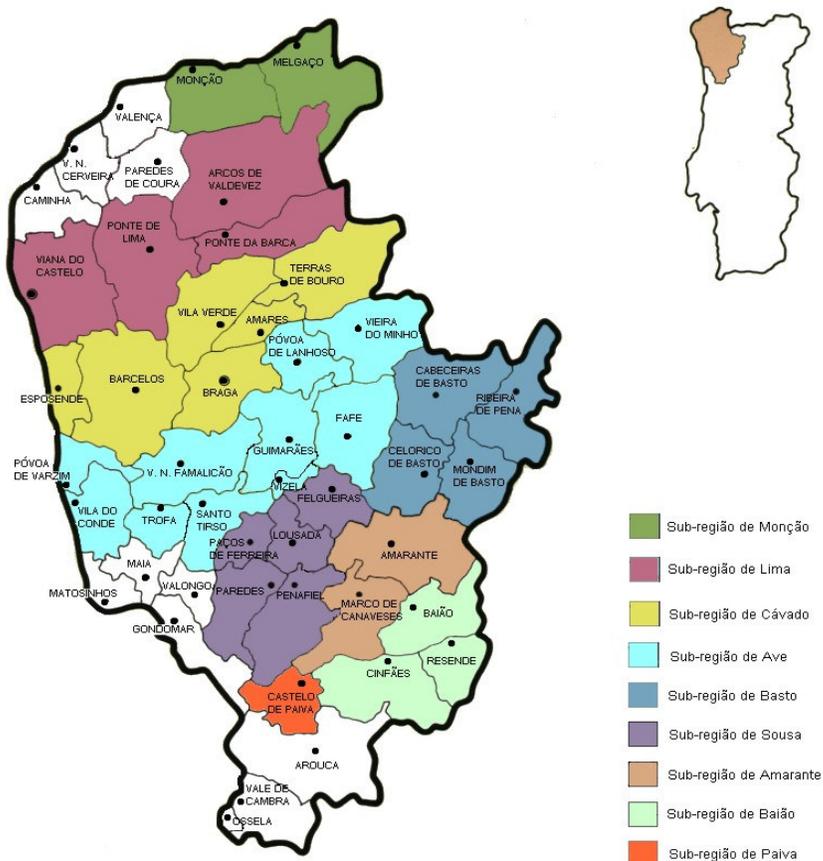


Figura 4-1 Região Demarcada dos *Vinhos Verdes*.

4.1 Clima e relevo

Em geral, a Região Demarcada dos *Vinhos Verdes* é caracterizada por exibir um clima moderado quanto a temperaturas e amplitudes térmicas, e rico em pluviosidade.

O aspecto mais marcante no clima é o regime anual de chuvas, que se caracteriza por totais anuais bastante elevados – em média $1\,500\text{ mm}^3/\text{mm}^2$ – e uma distribuição irregular ao longo do ano concentrada no Inverno e na Primavera. Excepção à regra é a zona de Gerês onde a pluviosidade anual pode chegar até aos $2\,000\text{ mm}^3/\text{mm}^2$ a $2\,600\text{ mm}^3/\text{mm}^2$. Há uma pequena zona, que entra na Região pelo encanamento do rio Douro e chega a Entre-os-Rios, que é única com aridez muito elevada, o que faz que tenha necessidade de rega no Verão, para que as cepas possam levar o seu ciclo vegetativo até ao fim, normalmente. Além de numerosos fios de água de menor categoria,

a Região Demarcada contém cinco dos dez principais rios nacionais: Minho, Lima, Cávado, Ave e Douro.

No que diz respeito à temperatura, a região pode ser dividida em duas metades aproximadamente iguais (litoral e interior). Estas são definidas por uma linha isotérmica de 14 °C que, entrando na Região por Monção, vinda da Galiza, passa junto de Braga segue para sul do rio Douro muito próximo de Entre-os-Rios. Na metade litoral a temperatura média do período activo de vegetação poderá oscilar entre os 12 °C e os 14 °C, enquanto no interior esse valor sobe para os 15-18 °C. Aqui está a razão porque na metade interior da Região as concentrações de açúcar no mosto são, de um modo geral, relativamente mais elevadas do que na metade litoral.

Quanto à irradiação solar os parâmetros são da ordem das 2 200 h/ano a 2 400 h/ano de sol que correspondem a 1500 h/ano a 1600 h/ano para o período activo de vegetação.

No norte da Região, a deficiência de água no Verão é, em geral, pequena ou nula; a sul é geralmente moderada.

4.2 Geologia e solo

O solo tem, na maior parte da região, origem na desagregação do granito. Caracteriza-se, regra geral, por apresentar pouca profundidade e texturas predominantemente arenosas a franco-arenosas (ligeiras). Apresentam uma acidez elevada e baixo nível de fósforo, possuindo uma fertilidade relativamente baixa. Contudo, devido à acção do homem durante séculos (construção de socacos e utilização de adubos naturais), tornaram-se mais férteis. Constituem excepção duas faixas de origem xistosa, uma do silúrico superior e outra do silúrico inferior, ambas com orientação predominante NW-SE e com origem a sul do rio Douro. Notável é o concelho de Baião, que faz excepção da regra dos solos graníticos. É uma zona ribeirinha do Douro, onde os terrenos xistosos propiciam óptimas condições ao desenvolvimento da casta *Avesso*. Outras formações do silúrico superior verificam-se nos concelhos de Amarante e de Celorico de Basto. Em Valença e Monção e nas margens de alguns rios podem encontrar-se formações do Moderno e do pliocénico, que constroem os famosos “terraços” do alto Minho. Em Monção a presença de conglomerados constitui um dos factores que tem mais importância no estabelecimento das condições de adaptação da casta *Alvarinho*.

4.3 Factores humanos (aspectos fitotécnicos)

4.3.1 Amanhos da vinha

Os amanhos que representam características típicas são a enxertia, a poda, a empa e a rega.

A *enxertia* – O seu uso tornou-se fundamental desde a epidemia de filoxera, no século XIX, dada a resistência das raízes das espécies americanas à picada do insecto. É uma operação que se pratica nas vinhas plantadas com pés de videira resistentes à filoxera. É um processo de soldadura fisiológica, onde se unem duas videiras de origens diferentes. A parte resistente à filoxera, tem o nome de porta-enxerto ou cavalo, e a outra parte tem o nome de garfo. A escolha da variedade de porta-enxerto depende da sua adaptação às características do solo (acidez, secura, etc.) e da sua afinidade para a casta.

A *poda* – é uma operação anual realizada durante o período de descanso vegetativo da videira. Pode ser mais leve ou mais severa, dependente do tipo da casta. A poda que normalmente se utiliza é do tipo misto, também chamado de vara e talão. O talão é uma vara muito curta que, no ano seguinte, permitirá a formação de uma nova vara, e com a eliminação da vara que entretanto deu uvas, permite assim que a videira não se estenda demasiado. A poda nesta região representa um trabalho moroso que consome muita mão-de-obra.

A *empa* – é uma operação que se realiza em simultâneo com a poda, e baseia-se em dobrar o ramo que se deixa e amarrá-lo a um arame. A *empa* contribui positivamente para o processo produtivo e permite uma regularização de rebentação. Também acarreta um acréscimo de mão-de-obra.

A *rega* – está sujeita a regras específicas se for necessária durante o tempo da maturação das uvas, em caso de condições climáticas desfavoráveis.

4.3.2 Sistemas de condução

Por sistemas de condução da vinha, entende-se todo o conjunto de decisões culturais que incluem:

- compasso de plantação (m x m), isto é, o afastamento entre videiras;
- densidade de plantação (n.º de videiras/ha);

- orientação das linhas;
- forma de condução da videira (número de sebes, orientação das sebes, altura e largura das sebes, altura do tronco ou dos cordões);
- tipo de poda (curta, longa, mista) e carga à poda (número de olhos/ha);
- intervenções em verde (despontas, desfolhas, mondas).

Estas decisões estão dependentes da escolha do encepamento, das características do solo e também do carácter económico. Na região dos *Vinhos Verdes* as tradicionais formas de condução das vinhas são as *uveiras* ou *enforcados*, os *arjões* e as *ramadas* ou *latadas*.

Os *enforcados* são os mais famosos. Junto a uma árvore, plantam-se de uma a quatro videiras que se deixam crescer livremente, usando os ramos da árvore como suporte. Estas videiras podem atingir enormes proporções. Neste caso a possibilidade de doenças é grande e os tratamentos são difíceis. A maturação é muitas vezes incompleta – os teores de açúcar e, portanto de álcool, são baixos, o que resulta em vinhos de qualidade inferior.

Os *arjões* – Entre as várias árvores plantadas nas bordaduras dos campos, era usual estender fios de arame até uma altura de 6 m a 8 m, e deixar as videiras subir e expandir-se. O que anteriormente foi referido para os *enforcados*, aplica-se também para os *arjões*.

As *ramadas* – (chamadas também *latadas*) são estruturas horizontais, de ferro ou de madeira e arame e assentes sobre esteios, geralmente de granito. Estas estruturas vêm-se com frequência sobre caminhos ou na orla dos campos. Podem atingir os 4 m ou 5 m de altura, mas há casos de *latadas* muito baixas. É um sistema que permite aproveitar produtivamente espaços improdutivos, ou sobrepor-se a outras culturas.

Os três tipos de condução de vinha tradicional revelam-se difíceis para as tarefas de amanhã anual: as podas são em geral morosas e perigosas; a vindima é lenta e cansativa. Assim foram desenvolvidos novos sistemas de suporte e de condução de vinhas, feitos em regime de vinha contínua.

Os sistemas de condução modernos requerem estruturas de suporte diferentes de qualquer outra região. São três tipos gerais: *bardo*, *cruzeta* e *cordão*.

O *bardo* é o sistema de condução de vinha contínua e baixa, a mais antiga dos três tipos modernos. Consiste numa linha de esteios com 1,5 m a 2 m de altura, espaçados de 6 m a 8 m, que sustentam 4 a 6 arames. As videiras são plantadas num

compasso apertado e espalmadas. Isso permite que comecem a frutificar à altura do primeiro arame, ou seja, muito próximo do solo. Permite o tratamento mecanizado da vinha, mas na realidade, estas vinhas têm uma longevidade bastante curta e uma produção irregular.

Cruzeta - “A cruzeta foi um aperfeiçoamento notável e veio, como se disse, possibilitar a constituição de vinhas estremes facilitando os trabalhos (poda, tratamentos fito-sanitários, colheita) e a mecanização do trabalho do solo das entre-linhas (projecção da cruzeta onde esse trabalho é, na prática, impossível ou caro, o uso de herbicidas domina a vegetação espontânea) mas sempre respeitando as exigências culturais das castas regionais, mantendo a tipicidade dos *Vinhos Verdes*”¹. Consiste num poste vertical com 2 m de altura ou mais e outro horizontal, formando uma cruz. O poste horizontal mede entre 1,5 m a 2 m, as extremidades dos braços das sucessivas cruces são unidas por um fio de arame, pelo qual se estende a videira. Podem plantar-se até quatro videiras numa *cruzeta*. Os impedimentos com este sistema de condução vêm, do ponto de vista técnico, da plantação e das dificuldades de tratamento das vinhas. Frequentemente a morte de um pé de videira conduz à morte de todas as que foram plantadas na mesma cova e cujas raízes se desenvolveram em íntima ligação. Por outro lado, do ponto da vista económico, uma vinha instalada em *cruzeta* demora em média 8 anos a atingir a sua produção de cruzeiro.

Cordão – a sua estrutura de suporte é parecida com o *bardo*, mas é considerada como uma evolução da *cruzeta*. São constituídas por linhas de esteios espaçados entre 6 m e 8 m e distantes entre si de 2,5 m a 3 m, nos quais se apoiam arames, a partir de 1,2 m de altura. Existe o *cordão simples* e o *cordão duplo*. O primeiro tem um só arame de apoio à videira e um ou dois arames mais finos para permitir que o desenvolvimento vegetativo se agarre e melhore assim a exposição das folhas e sobretudo dos cachos. No caso do *cordão duplo* tem dois arames para suportar as videiras, o primeiro, ligeiramente mais baixo que no caso do cordão simples; o segundo, a uma altura idêntica àquela que se verifica nas cruzetas, e um outro de apoio ao desenvolvimento vegetativo da videira. No caso do *cordão duplo* ou *sobreposto*, plantam-se duas videiras: uma fica no primeiro arame e a outra no segundo arame. O sistema do *cordão* levanta menos problemas de ponto da vista técnico, porque a facilidade de tratamento é grande. As probabilidades de contágio radicular de videiras doentes diminui bastante, pois tem uma boa exposição e arejamento das videiras. Existe um outro sistema de condução – o *syvoz* – que é uma

¹ Amândio Galhano – *O Vinho Verde* uma Região Demarcada uma Denominação de Origem, 1987 p.55.

forma especial de cordão simples, com a diferença que as varas de vinho são empadas para um arame situado num plano inferior ao do arame de suporte.

5 Os Vinhos Verdes brancos

As características invulgares do *Vinho Verde* são devidas às particularidades do solo, do clima e os factores sócio-económicos, peculiaridades das castas regionais e formas de cultivo da vinha.

O *Vinho Verde* terá que ser exclusivamente obtido a partir de uvas das castas reconhecidas para a respectiva sub-região e vinificadas nessa área (Portaria n.º 28/2001, de 16 de Janeiro).

O seu nome pode ter sido devido ao facto da região ser muito verde e abundante em água. As suas uvas são colhidas maduras em meados de Setembro. Há, portanto, *Vinhos Verdes* tintos e brancos, sendo os últimos mais conhecidos.

Como características organolépticas, apresentam uma cor citrina a ligeiramente dourada. A intensidade da cor deriva das castas, do clima e do método de vinificação. O seu aroma é frutado, delicado e de intensidade mediana a forte. O aroma frutado é de frutos frescos, tipo banana, maçã e pêra. Em alguns casos distinguem-se certas notas florais a rosa e a madressilva. Na boca são leves, frescos, ligeiramente acídulos, normalmente secos, podendo no entanto ser meio-secos ou meio-doces e doces.

O carácter frutado também se destaca no sabor, podendo ser progressivamente dominado por um final de boca onde aparece o melado, mais ou menos seco, com alguns reflexos de frutos secos (amêndoa), no caso de vinhos com um ou mais anos. Com a evolução em garrafa, ao fim de alguns meses e até de 2 anos a 3 anos, surge em substituição do carácter frutado um aroma a mel, mais marcado nos vinhos da casta *Loureiro*. Uma das características indissociáveis do *Vinho Verde* é a "agulha", ou seja, um ligeiro desprendimento gasoso devido ao gás carbónico presente. Medianamente alcoólico, pela sua frescura e especiais qualidades, é um vinho muito apetecido sobretudo na época quente. O *Vinho Verde* é um vinho para se beber jovem e fresco.

5.1 *Vinhos Verdes* Monovarietais

Os *Vinhos Verdes* de casta ou monovarietais distinguem-se por possuir aroma e sabor marcados, por vezes até uma cor particular, denunciadores da variedade que lhes deu origem. Podem ser produzidos a partir das castas recomendadas para as diferentes sub-regiões e concelhos da Região Demarcada dos *Vinhos Verdes*.

Os vinhos monovarietais são produzidos com um mínimo de 85 % de casta que dá origem ao nome.

Entre os vinhos monovarietais destaca-se o *Alvarinho*. Produzido numa pequena região bem demarcada entre Monção e Melgaço, com uma exposição solar muito própria. Tem características muito definidas, que o consumidor pode distinguir facilmente. A legislação, no que diz respeito ao *Vinho Verde*, permite que o título alcoométrico volúmico total seja igual ou inferior a 14 % vol., apenas podendo ser superior a 11,5 % vol. nos vinhos com indicações de casta e com indicações sub-regionais (Decreto-Lei n.º93/2006 de 25 de Maio).

5.2 Castas brancas recomendadas para a produção de *Vinho Verde*

“Cada casta ou cultivar é uma entidade biológica bem definida quanto às suas características botânicas, culturais, tecnológicas e económicas. Tal definição relaciona-se com as exigências que cada uma apresenta quanto a temperatura, a luz, a água e especificidade cultural como é, por exemplo, a posição de cada casta quanto à afinidade com os diversos porta-enxertos, à mais conveniente forma de condução, à mais correcta intensidade de poda de frutificação, à sensibilidade às diferentes pragas e doenças específicas da videira, à regularidade e segurança das produções quer quantitativa como qualitativamente”².

Nas sub-regiões da Região dos *Vinhos Verdes* produzem-se vinhos com base predominantemente nas castas recomendadas, que, desta maneira permitirão exprimir todo o seu potencial. O Decreto-Lei n.º 10/92, de 3 de Fevereiro de 1992, aprovou os Estatutos da Região Demarcada dos *Vinhos Verdes* e incluiu, em anexo, a lista das castas recomendadas e autorizadas para a Região. O art.º 60, do mesmo Decreto-Lei

² A. J. Oliveira e Pinho – Compêndio de Ampelologia, 1993, p.263.

estabelece, que só podem usar a denominação de origem *Vinho Verde* os vinhos brancos e tintos provenientes das castas referidas no Anexo 11 do diploma (as castas recomendadas e autorizadas), e ainda que as denominações sub-regionais e topónimos só podem ser auferidos por vinhos brancos e tintos provenientes das castas recomendadas e autorizadas definidas no seu Anexo na condição do o povoamento respeitar a percentagem mínima de 75 % do total do encepamento, no caso das castas recomendadas e a percentagem máxima de 25 %, no caso das castas autorizadas.

A mais recente legislação sobre as castas em cultura nesta Região é o Decreto-Lei n.º 449/99, que define as castas recomendadas, aptas a produzirem vinhos com Denominação de Origem *Vinho Verde*.

Castas recomendadas: - “são aquelas que pelo seu potencial biológico e tecnológico contribuem decisivamente para a obtenção de vinhos de alta qualidade e marcada tipicidade desde que exploradas racionalmente e em condições ecológicas que lhes sejam propícias” (Oliveira e Pinho, 1993). Segundo o Decreto-Lei nº 499/99 de 4 de Novembro de 1999 são 7 as castas brancas recomendadas (*Alvarinho, Arinto, Avesso, Azal, Batoca, Loureiro e Trajadura*).

Castas autorizadas: - “são aquelas que pelo seu potencial biológico, tecnológico e peso de produção são capazes de, em determinadas condições e percentagens, concorrer positivamente para a defesa económica das produções de boa qualidade sem, contudo, agredirem e muito menos abafarem a personalidade das castas recomendadas integradas no encepamento e sempre em maior percentagem” (Oliveira e Pinho, 1993). Segundo o Decreto-Lei nº 499/99 de 4 de Novembro de 1999 são 16 as castas brancas autorizadas (*Branco-Escola, Cainho, Cascal, Diagalves, Esgana-Cão, Esganinho, Esganoso-de-Lima, Fernão-Pires, Folgasão, Godelho, Lameiro, Malvasia-Fina, Malvasia-Rei, São-Mamede, Semilão e Tália*).

Na apreciação das castas brancas recorreu-se ao trabalho dos descritores sensoriais, que vem sendo realizado pela CVRVV (www.vinhoverde.pt, acessado em 20 de Maio de 2007).

Segue uma descrição abreviada das castas brancas recomendadas para a produção do *Vinho Verde*, pois foram objecto de estudo neste trabalho.

5.2.1 ALVARINHO

É a casta nobre da Região dos *Vinhos Verdes*.



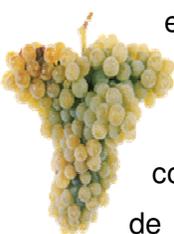
Casta branca de alta qualidade, recomendada na Sub-Região de Monção como casta estreme para a produção de vinho com Denominação *Alvarinho*.

Dada a sua elevada qualidade tem sido levada para outros pontos da Região, do país e mesmo para o estrangeiro. Produz mostos muito ricos em açúcares e contudo apresenta um razoável teor em ácidos orgânicos. Dá origem a vinhos com uma cor intensa, palha, com reflexos citrinos, aroma intenso, distinto, delicado e complexo, com aromas que vão desde o marmelo, o pêsego, a banana, o limão, o maracujá e a lichia (carácter frutado), a flor de laranjeira e a violeta (carácter floral), a avelã e a noz (carácter amendoado) e a mel (carácter caramelizado).

É uma casta bastante rústica. Apresenta três inflorescências por lançamento. Dá origem a cachos muito pequenos, por vezes alados e medianamente compactos, o que a torna numa casta pouco produtiva, tem rendimento máximo por hectare de 60 hL, contra os 80 hL para as restantes castas. Exige terrenos secos para potenciar a qualidade do vinho a que dá origem. O *Alvarinho* adapta-se bem ao porta-enxerto 196-17Cl; porta-enxertos como o SO4 ou R99, poderão usar-se em conformidade com o terreno (respectivamente mais fresco e mais seco). É uma casta sensível ao míldio e ao oídio, muito sensível à acariose e atreita à esca.

Os sinónimos conhecidos são o Galego e o Galeguinho.

5.2.2 ARINTO



Casta branca de qualidade, recomendada em toda a Região Demarcada com excepção da Sub-Região de Monção. É a casta *Arinto* de Bucelas e é oriunda da zona interior da Região onde atinge o seu mais elevado nível da qualidade, atingindo a sua expressão máxima em Bucelas. Produz mostos com média a elevada concentração de açúcares e teor relativamente elevado de ácidos orgânicos. Dá origem a vinhos de cor citrina a citrina-palha e de excelente acidez. Apresentam aroma rico que vai do frutado dos citrinos pomáceas (maçã madura e pêra) ao floral, e de sabor fresco, harmonioso, encorpado e persistente. Os seus vinhos são considerados dos melhores brancos portugueses, mesmo por quem não aprecia vinhos mais acídulos.

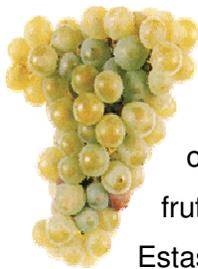
Casta muito vigorosa e de boa afinidade com a maioria dos porta-enxertos utilizados na Região. De um modo geral apresenta uma fertilidade baixa, dando em média uma inflorescência por lançamento. Todavia dá origem a cachos grandes, muito compactos e pesados, o que torna esta casta muito produtiva. É uma casta de abrolhamento médio (após o *Loureiro* e antes da *Batoca* e da *Trajadura*), e de maturação média. Revela-se muito sensível à cigarrinha verde e à podridão dos cachos e sensível ao míldio e oídio.

O sinónimo reconhecido é *Pedernã*.

Os sinónimos conhecidos são *Azal Espanhol*, *Azal Galego* ou *Branco Espanhol*, *Pé de Perdiz Branco*, *Chapeludo*, *Perdigão* e *Cerceal* em Arouca.

5.2.3 AVESSO

Casta branca de alta qualidade, cultivada particularmente na sub-região de Baião, mas que dada a sua alta qualidade, tem sido cultivada em sub-regiões limítrofes como a de Amarante, a de Paiva e a de Sousa. Dá origem a vinhos de cor intensa, palha aberta, com reflexos esverdeados, aroma misto entre o frutado (laranja e pêssigo), o amendoado (frutos secos) e o floral, sendo o carácter frutado dominante, delicado, fino, subtil e complexo. O sabor é frutado, ligeiramente ácido, fresco, harmonioso, encorpado e persistente.



Estas potencialidades de aroma e sabor revelam-se somente alguns meses após a vinificação. É uma casta produtiva e rústica e dá origem a vinhos harmoniosos e saborosos.

Com um índice de fertilidade médio, apresenta em média 1 a 2 inflorescências por lançamento, dando origem a cachos médios e medianamente compactos, o que torna esta casta medianamente produtiva. Precoce no abrolhamento (a par do *Alvarinho*), tem maturação média (a par do *Arinto* e antes do *Loureiro*). Revela-se muito sensível ao míldio e à podridão dos cachos e sensível ao oídio.

A casta *Avesso* não tem sinónimos reconhecidos, nem conhecidos.

5.2.4 AZAL

Casta cultivada particularmente em zonas do interior, como as sub-regiões de Amarante, de Basto, de Baião e de Sousa, onde encontra terrenos secos e bem expostos, necessários para que o *Azal* amadureça bem e atinja o seu nível de qualidade. Produz



vinhos com cor citrina, aberta e descorada. O aroma é frutado (limão e maçã verde) não excessivamente intenso, complexo, fino, agradável, fresco e citrino. O sabor é frutado, ligeiramente ácido, com frescura, e jovem, podendo em anos excepcionais, revelar-se encorpados e harmoniosos.

Casta muito vigorosa e de boa afinidade com a maioria dos porta-enxertos utilizados na Região. Apresenta em média 1 a 2 inflorescências por lançamento, dando origem a cachos médios, muito compactos e pesados o que torna esta casta muito produtiva. É uma casta de ciclo longo, precoce no abrolhamento (a seguir ao *Alvarinho* e ao *Avesso*) e tardia na maturação.

Revela-se sensível ao míldio, ao oídio e à podridão dos cachos.

Tem os seguintes sinónimos conhecidos: *Azal* (Lixa), *Carvalhal*, *Pinheira* e *Gadelhudo*. Não tem sinónimos reconhecidos.

5.2.5 BATOCA

Casta branca de qualidade média de área de cultivo limitada à sub-região de Basto, onde atinge o seu melhor potencial de qualidade. Autorizada em quase toda a



Região Demarcada do *Vinho Verde* com excepção das Sub-regiões de Monção, Lima e Amarante. Produz vinhos não elementares com médio a alto teor alcoólico e baixa acidez total, com aromas simples e pouco intensos, com sabor macio e desequilibrado. Em geral, os vinhos têm aroma sem destaque a casta, macios mas sem qualidade.

É uma casta muito vigorosa, com um índice de fertilidade baixo e apresenta em média uma inflorescência por lançamento. Como dá origem a cachos grandes, compactos e volumosos, torna-se uma casta produtiva, embora a sua produção seja muito irregular. É uma casta de abrolhamento médio (após o *Arinto*) e de maturação média (após o *Loureiro* e antes do *Azal*). Revela-se muito sensível ao oídio e sensível à podridão dos cachos.

Tem os seguintes sinónimos conhecidos: *Alvaraça*, *Alvaroça* e *Sedouro*. Não tem sinónimos reconhecidos.

5.2.6 LOUREIRO

Casta recomendada em grande parte da Região Demarcada, mas melhor adaptada às zonas do litoral (Lima), com excepção das Sub-Regiões de Basto e Amarante e os concelhos de Baião, de Cinfães e de Resende. Depois do *Alvarinho*, esta é



a casta mais utilizada na Região dos Vinhos Verdes. Produz mostos com aroma acentuado e característico da casta, dando vinhos de cor citrina, aroma fino, elegante, que vai do frutado de citrinos (limão) ao floral (rosa), e sabor frutado, ligeiro ácido, fresco, harmonioso, encorpado e persistente. Com esta casta podem ser elaborados vinhos varietais, mas é mais comum ser usada em conjunto com outras castas da região.

É uma casta de vigor médio e de boa afinidade com a maioria dos porta-enxertos utilizados na Região, designadamente o SO4 e o 196-17Cl, revelando mais recentemente bons resultados com o 101-14MG. Com um índice de fertilidade elevado, apresenta em média 2 inflorescências por lançamento, dando origem a cachos compridos, medianamente compactos e pesados, o que torna esta casta muito produtiva. É uma casta de abrolhamento médio a precoce (após o *Alvarinho*, o *Avesso* e o *Azal* e antes do *Arinto*, da *Batoca* e da *Trajadura*) e de maturação média (a seguir ao *Arinto* e ao *Avesso* e antes da *Batoca* e do *Azal*). Revela-se sensível ao míldio, ao oídio, à escoriose, à podridão dos cachos e aos ácaros.

Não tem sinónimos reconhecidos nem conhecidos.

5.2.7 TRAJADURA

Casta recomendada em grande parte da Região Demarcada com excepção das Regiões de Basto e de Amarante e concelhos de Baião, de Cinfães e de Resende. É



oriunda da Sub-Região de Monção. Produz mostos de aroma delicado e naturalmente pobres em acidez, originando vinhos de cor intensas, palha dourada. O aroma é delicado e pouco acentuado a frutos de árvore maduros (maçã, pêra e pêssigo). O sabor é macio, quente, redondo e com tendência, em determinadas condições, a algum desequilíbrio (baixa acidez). Raramente origina vinhos varietais, estando geralmente presente em conjunto com o *Loureiro* e/ou o *Alvarinho*.

Casta muito vigorosa e de boa afinidade com a maioria dos porta-enxertos utilizados na Região. Apresenta em média 1 a 2 inflorescências por lançamento, dando

origem a cachos médios, muito compactos e pesados, o que torna esta casta muito produtiva. É uma casta de ciclo curto, tardia no abrolhamento (a mais tardia) e precoce na maturação (como o *Alvarinho*). Revela-se muito sensível ao míldio e à podridão dos cachos.

Sinonímia: Conhecida também por *Trincadeira* e *Mourisco*. Não tem sinónimos reconhecidos.

6 Compostos voláteis e precursores do aroma das uvas e dos vinhos

No Homem, são geralmente considerados cinco sentidos correspondendo aos seus respectivos órgãos. Os sentidos são os meios através de quais o corpo humano reage e reconhece o meio ambiente e os outros organismos. O olfacto é um destes cinco sentidos. Reside na pituitária, dentro do nariz. O odor é aquilo que é apercebido pelas células olfativas. Chama-se odorante a toda a substância capaz de provocar uma percepção olfativa; pelo contrário substância inodora é aquela que não possui esta capacidade. Os odores podem ser classificados em agradáveis e desagradáveis. Podem também constituir grupos consoante os efeitos que provocam, como as feromonas ou hormonas sexuais, que activam a libido pela excitação provocada pelo aroma. A percepção dos cheiros tem importante papel na evolução das espécies. Através dos odores, muitos animais apercebem-se da presença da fêmea, dos inimigos ou das presas. Sabe-se que no corpo dos mamíferos existem cerca de 1 000 receptores no sistema olfativo, a que correspondem outros tantos genes. Isto significa que 1 % de todos os genes estão destinados à detecção dos odores. Para os humanos o cheiro e a memória estão ligados. O odor está ligado com a experiência. Ao cheirar algo conhecido evocamos a memória, chama-se “efeito de Proust” (Chu e Downes, 2000).

A grande influência dos cheiros sobre aos seres vivos também foi usada como ideia para escrita de umas das melhores peças de arte de literatura como “O perfume. História de um assassino” de Patrick Süskind. No passado, o fumo de ervas aromáticas era usado para expulsar dos maus espíritos dos doentes, e também eram oferecidas matérias fragrantes para obter favores das divindades.

Para produzir cheiro, uma dada substância deve possuir determinadas propriedades: volatilidade, solubilidade em água (uma substância totalmente insolúvel em água não atingirá os pontos do nervo olfactivo) e solubilidade em lípidos (permitindo-lhe penetrar nos terminais do nervo olfactivo através das camadas de lípidos que fazem parte da membrana de cada célula) (Peixoto, 1994).

As substâncias odoríferas atingem os receptores por três vias: pelas fossas nasais e trajecto até ao epitélio olfactivo – via nasal; pela cavidade bucal e trajecto até ao epitélio olfactivo – via retronasal; pela passagem do sangue para os pulmões e trajecto até ao epitélio olfactivo com expiração do ar – via hematogénica ou intravascular.

A intensidade de uma sensação olfactiva não depende somente de concentração do componente na fase líquida mas também da sua volatilidade, da sua pressão de vapor e do seu limiar de percepção olfactivo (Meilgaard *et al.* 1999). O limiar de percepção pode ser definido como o mais pequeno estímulo capaz de produzir uma sensação olfactiva em pelo menos 50 % dos provadores de um júri. Se o componente já existe na solução a provar, pode-se definir o limiar de diferença. Este limiar corresponde à mais pequena quantidade adicionada que permite a 50 % dos provadores distinguir a diferença entre a solução original e a solução enriquecida (Dubois, 1993). Existe também o limiar de preferência – a concentração máxima a que um componente pode estar presente sem originar um julgamento negativo (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

A presença ou a ausência de alguns componentes odoríferos tem um papel definitivo na qualidade das bebidas. No caso do vinho, as propriedades odoríferas têm influência na aceitação ou na rejeição do produto (Martí *et al.*, 2003). As substâncias do aroma são importantes para o vinho pois contribuem para a qualidade final do produto. A combinação dos diferentes compostos voláteis, como álcoois, ésteres, ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas e terpenos, entre outros, formam o carácter dos vinhos, permitindo inclusive diferenciá-los (Garcia-Jares, *et al.*, 1995).

Nos anos 60 pensava-se que o aroma dos vinhos era constituído por relativamente poucos compostos. Um dos factores mais determinantes para o aroma, pensava-se que era a formação dos álcoois superiores e dos ésteres, durante a fermentação.

O conhecimento sobre o aroma dos vinhos evoluiu, nos últimos anos, devido ao desenvolvimento extraordinário das técnicas instrumentais de análise que permitem a

separação, a identificação e a quantificação de compostos existentes em quantidades muito reduzidas.

No vinho foram identificados mais de 1 000 componentes odoríferos, desde algumas centenas de mg/L até poucos µg/L ou mesmo ng/L (Rapp, 1988). O aroma do vinho é representado por várias classes de componentes, como hidrocarbonetos, álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos, éteres, lactonas, compostos sulfurados e compostos azotados. A produção de aroma é influenciada por alguns factores: ambiente (solo, clima), tipo de casta, maturação, condições de fermentação, factores biológicos (leveduras e bactérias) e processo de produção e de envelhecimento (Rapp, 1988).

Os compostos odoríferos desempenham um papel fundamental na caracterização do perfil aromático. Este perfil aromático é específico para cada vinho. Nalguns casos, foi possível isolar alguns componentes-chave que são os representantes principais do aroma típico do vinho (Versini *et al.*, 1994a; Williams *et al.*, 1980; Wilson *et al.*, 1984 e 1986). Na maioria dos vinhos, o aroma típico é constituído por vários componentes com uma proporção específica entre eles (Bayonove *et al.*, 1971; Straus *et al.*, 1988). Uma melhor compreensão dos principais componentes aromáticos contribui para o controlo de qualidade e pode ter um impacto para a viticultura e o processo tecnológico do vinho (Bonino *et al.*, 2002).

6.1 Classificação do aroma do vinho

De acordo com a sequência biotecnológica empregue na elaboração do vinho, o aroma está geralmente dividido em três grupos:

- aroma primário, que se divide em dois subgrupos: aroma varietal – devido aos compostos existentes na uva e; aroma pré-fermentativo – resultante dos compostos formados durante a vindima, o transporte, a prensagem, a maceração e a clarificação do mosto.
- aroma secundário, conhecido ainda como aroma fermentativo – inclui todos os compostos resultantes da fermentação alcoólica e, caso ocorrer, da fermentação maloláctica.
- aroma terciário, também conhecido como aroma pós-fermentativo – resulta de transformações ocorridas durante a conservação e o envelhecimento do vinho.

6.2 Aroma primário

6.2.1 Aroma varietal

O aroma varietal considera a presença de três grandes grupos (Baumes *et al.* 1994): o primeiro grupo é composto pelo aroma varietal livre, formado pelas substâncias voláteis e odoríferas presentes. O segundo grupo inclui os precursores de origem varietal, que podem ser divididos em dois subgrupos: os precursores não voláteis e inodoros (aromas ligados a açúcares ou à cisteína), e os compostos voláteis odoríferos, que dada a sua instabilidade química são capazes de se transformar noutros compostos odoríferos (dióis terpênicos, norisoprenóides em C₁₃, etc.). O terceiro grupo inclui os aromas pré-fermentativos que em alguns casos podem contribuir para o aroma varietal (Figura 6-1).

O aroma típico dos vinhos é principalmente devido aos componentes voláteis, que procedem das uvas para o vinho. Podem existir numa forma livre ou na forma conjugada, normalmente com os glicósidos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975; Günata *et al.*, 1985b). Os compostos voláteis encontram-se em concentrações baixas nos bagos, acumulando-se normalmente em concentrações mais altas na forma de glicoconjugados, que libertam outros componentes voláteis, devido à hidrólise ácida que ocorre naturalmente durante a vinificação e o armazenamento dos vinhos (Sefton *et al.*, 1994). Os componentes aromáticos permitem diferenciar as variedades já que passam mais ou menos inalterados para o aroma do vinho. Este factor é considerado para a classificação varietal ou para a caracterização das uvas (Cabrita *et al.* 2006).

Os componentes odoríferos das uvas têm um papel mais decisivo na qualidade e no carácter regional dos vinhos do que qualquer outro componente aromático. Estes componentes são responsáveis pelo o aroma varietal dos vinhos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

As castas chamadas aromáticas como por exemplo as Moscatéis dão origem a um mosto com aroma similar ao aroma do produto final – o vinho.

Contudo, o mosto de muitas castas é praticamente inodoro. Apesar disso elas produzem um vinho com características aromáticas específicas da casta de onde provêm. As castas deste tipo são: *Merlot*, *Cabernet Sauvignon*, *Chardonnay*, *Syrah*, etc. Estas substâncias inodoras, que produzem aromas varietais no vinho são conhecidos como precursores de aroma (Cordonnier e Bayonove, 1978).

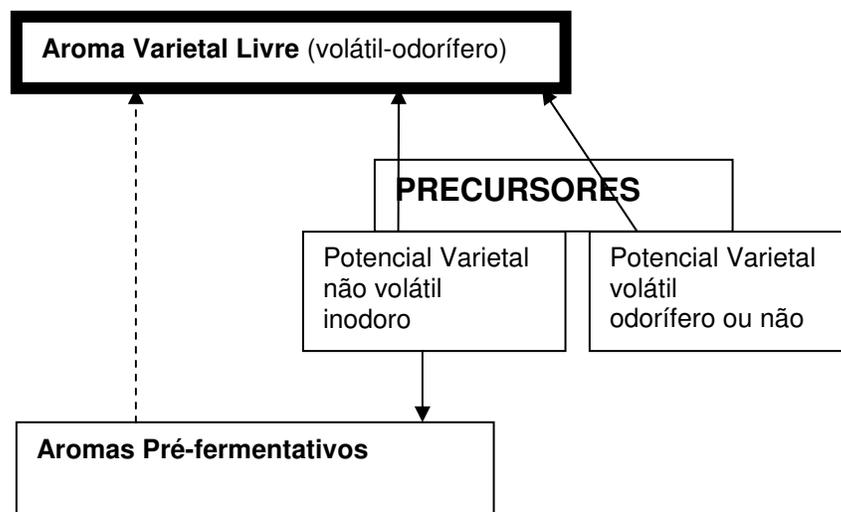


Figura 6-1 Componentes do aroma varietal (adaptado de Baumes *et al.*, 1994).

De facto os mesmos compostos odoríferos e os seus precursores foram encontrados nos mostos e nos vinhos de diversas castas da mesma família, assim como noutros frutos e plantas. A personalidade aromática individual dos vinhos feitos de cada casta é devida às infinitas combinações e concentrações dos diferentes compostos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

Os componentes odoríferos, que foram mais estudadas de castas de *Vitis Vinifera*, pertencem à família química dos terpenos. Estes componentes são responsáveis pelo o aroma característico das castas Moscatel e do vinho elaborado, apesar de estarem presentes (em concentrações baixas) em variedades de “aroma simples”. A forma livre e a forma ligada, principalmente precursores glicósidos, foram identificadas no vinho e nas uvas (Ribéreau-Gayon *et al.* 2000; Günata *et al.*, 1985a e 1985b).

Outros componentes que também contribuem para o aroma varietal são os norisoprenóides.

O papel dos metoxipirazinas no aroma herbáceo de certas variedades, como *Cabernet Sauvignon*, está bem estabelecido. Estes compostos existem em estado livre nas uvas e não foram identificados precursores (Ribéreau-Gayon *et al.* 2000).

Recentemente observaram-se alguns compostos de enxofre altamente odoríferos, que existem em certas castas, especialmente em *Sauvignon blanc*. Estes compostos, tióis voláteis, encontram-se nas uvas em forma de S-conjugados de cisteína (Tominaga *et al.*, 1998b; Darriet *et al.*, 1991).

6.2.1.1 Monoterpenos

Com o desenvolvimento da cromatografia gasosa muitos investigadores fizeram estudos sobre os terpenos das uvas e dos vinhos.

Em 1956, Cordonnier investigou o aroma dos vinhos moscatel e foi o primeiro a identificar os monoterpenos linalol, geraniol, α -terpineol e limoneno.

O grupo dos terpenos tem um papel muito importante nos compostos aromáticos das uvas e dos vinhos. Os terpenos são metabólitos derivados do ácido mevalónico e são formados pelas unidades de cinco átomos de carbono (isopreno) (Boulton *et al.* 1995). Todos os terpenos são múltiplos dessa unidade estrutural básica. As moléculas formadas por 10 átomos de carbono são chamadas monoterpenos, com 15 átomos de carbono sesquiterpenos, com 20 átomos de carbono diterpenos, com 25 átomos de carbono sesterpenos, com 30 átomos de carbono triterpenos e com 40 átomos de carbono tetraterpenos.

O grupo mais importante, do ponto de vista enológico é o dos monoterpenos, sendo a sua natureza volátil e de odor agradável (Mendes Ferreira *et al.*, 2001).

Eles são os responsáveis pelo carácter varietal de muitas castas (Günata, 1994). Os monoterpenos são importantes na discriminação das castas. A composição dos terpenóis assim como a sua concentração permite diferenciar as castas e são responsáveis pelas diferenças no aroma (Marais, 1983). Alguns autores conseguiram diferenciar vinhos *Riesling* de diferentes regiões, com base na composição dos monoterpenos nas uvas (Marais *et al.*, 1992).

Strauss *et al.* (1986), baseado na concentração global dos compostos monoterpénicos (forma livre mais forma conjugada), classificaram as variedades de *Vitis vinifera* em variedades *Moscatel*, Aromáticas não *Moscatel* e neutras. Pela quantificação de 12 monoterpenos, Rapp (1994) classificou as castas alemãs em três tipos: *Riesling*, *Moscatel* e *Sylvaner*.

O linalol e o geraniol são considerados como os mais importantes para o aroma de castas *Moscatel*, pois eles apresentam no mosto, concentrações superiores aos seus respectivos limiares de percepção, 25 $\mu\text{g/L}$ para o linalol e 36 $\mu\text{g/L}$ para o geraniol (Escudero *et al.*, 2004).

Uma parte considerável destes compostos, aparece na forma ligada, em particular na forma de glicosídeos (ver ponto 6.2.1.5.1), o que parece não contribuir para o aroma do vinho, a não ser que sejam hidrolisados e libertados (Bayonove *et al.*, 1984; Ferreira *et al.*,

2001; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975). As formas ligadas glicosidicamente podem ser convertidas em formas livres – odoríferas (linalol, nerol, geraniol, α -terpineol e citronelol), por hidrólise com glicosidases (Bayonove *et al.*, 1992).

Os compostos terpénicos encontram-se nalgumas castas em concentrações superiores ao seu limiar de percepção (Tabela 6-1). A mistura de terpenóis pode ter um limiar de percepção mais baixo do que qualquer um dos componentes individualmente – sinergismo-(Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975).

Os alcóois terpénicos livres e conjugados estão localizados na película e nas camadas sub-epidérmicas do bago. A sua quantidade e proporção relativa variam com a casta em questão (Günata *et al.*, 1985b; Wilson *et al.*, 1986).

A concentração dos terpenóis aumenta até à maturação das uvas. Assim uvas de castas Moscatel maduras podem conter seis vezes mais linalol, cinco vezes mais α -terpineol e quatro vezes mais nerol do que as uvas não maduras (Bayonove e Cordonier, 1971).

Logo que começa o processo de vinificação, todas as formas de monoterpenos sofrem vários tipos de reacções. No mosto e no vinho os caminhos para modificação dos monoterpenos incluem hidrólise ácida e hidrólise enzimática, isomerização e ciclização. As reacções de hidrólise catalizadas, quebram a ligação entre a metade açucarada e a base monoterpénica, libertando um poliol inodoro ou um monoterpeno odorífero. Os polióis monoterpénicos podem depois originar monoterpenóis (ver ponto 6.2.1.5.2) (Bayonove *et al.*, 1992).

Tabela 6-1 Limiar de percepção e odor dos principais álcoois terpénicos (adaptado de Oliveira, 2000)

| Composto | Odor | Limiar de percepção/ ($\mu\text{g/L}$) |
|---------------------|---|--|
| Linalol | anis, terpenóide ^b , floral ^d , rosa ^h | 25 ^k , 50 ^b , 80 ^{a,c} , 100 ^h |
| Geraniol | rosa ^h , floral ⁱ | 36 ^k , 100 ^a , 130 ^{c,h} |
| Nerol | lima, floral ^b , rosa ^h | 400 ^{a,c,h} , 500 ^{a,b} |
| Citronelol | limão verde ^e , citronela ^h | 18 ^h |
| α -terpineol | pinho, tília ^f , lírio ^h | 110 ^g , 330 ^k , 400 ^h |
| HO-trienol | tília ^h | 110 ⁱ |

a-Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975; **b-** Meilgard, 1975; **c-** Terrier, 1972; **d-** Miller *et al.*, 1978; **e-** Dugley *et al.*, 1992; **f-** Bayonove *et al.*, 1976; **g-** Simpson, 1979; **h-** Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000; **i-** Simpson, 1978; **j-** Chisholm *et al.*, 1995; **k-** Escudero *et al.*, 2004

Ribéreau-Gayon *et al.* (1975) declararam que o linalol pode ser facilmente oxidado em quatro óxidos de linalol, nomeadamente óxido furânico de linalol cis- e trans- e óxido pirânico de linalol cis- e trans-.

Os monoterpênos podem também ser encontrados na forma de hidrocarbonetos simples (limoneno, mirceno, etc.), aldeídos (linalal, geranial, etc.), álcoois (linalol, geraniol, etc.), ácidos (ácido linalílico, ácido gerânico, etc.), e ésteres (acetato de linalilo etc.).

Até à data foram identificados nas uvas cerca de 40 compostos terpênicos. Alguns deles, estão entre os mais odoríferos, especialmente o linalol, o α -terpineol, o geraniol, o citronelol e o Ho-trienol (Figura 6-2).

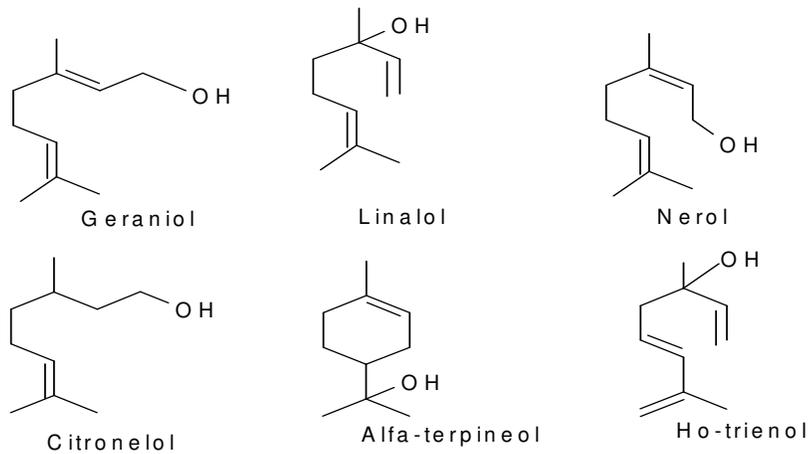


Figura 6-2 Principais monoterpênicos encontrados nas uvas e nos vinhos.

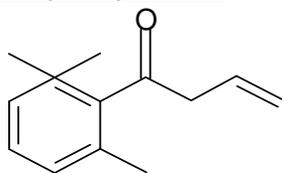
6.2.1.2 Norisoprenóides

A degradação oxidativa dos carotenóides, terpenos com 40 átomos de carbono (tetraterpenos), produz derivados com 9, 10, 11 ou 13 átomos de carbono (Enzel, 1985). Entre estes componentes, os derivados com 13 átomos de carbono (norisoprenóides em C_{13}) têm propriedades odoríferas interessantes. De ponto de vista químico os norisoprenóides podem ser divididos em dois grupos: megastigmanos e não-megastigmanos (Figura 6-4). Cada um deles inclui inúmeros componentes voláteis. Os esqueletos dos megastigmanos são caracterizados por um anel benzênico, substituído nos carbonos 1, 5 e 6, e uma cadeia alifática não saturada com 4 átomos de carbono ligada ao C_6 . Os megastigmanos são norisoprenóides em C_{13} com esqueleto oxidado no carbono 7 (série damascona) ou no carbono 9 (série ionona) (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

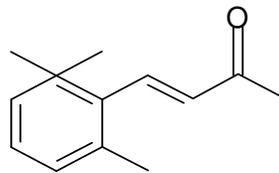
Apesar de não ser clara a origem dos norisoprenóides em C_{13} , nas uvas, resultados recentes suportam a hipótese de que derivam de carotenóides (Baumes, 2002). Segundo Ribéreau-Gayon *et al.*, (2000) os norisoprenóides em C_{13} nas uvas estão presentes na forma de precursores não voláteis – carotenóides e glicosídeos. Tal como os

monoterpenóis, alguns norisoprenóides em C₁₃ existem apenas na forma de glicosídeos. Até à data, os norisoprenóides em C₁₃ glicosilados identificados, estão na forma de monoglucosídeos.

Megastigmanos

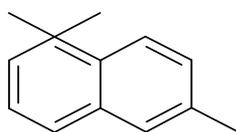


beta-damascenona

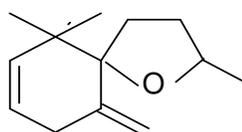


beta-ionona

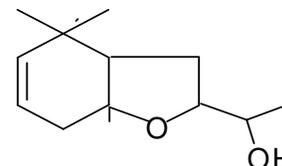
Não-megastigmanos



1,1,6-trimetildihidronaftaleno



vitispirano



actinidiol

Figura 6-4 Principais famílias dos derivados norisoprenóides em C₁₃ nas uvas (adaptado de Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

Os norisoprenóides em C₁₃ são considerados como os que mais contribuem para o aroma dos vinhos elaborados com uvas de castas não aromáticas (Cabrita *et al.*, 2006).

Com o desenvolvimento da cromatografia gasosa com detector de massas (GC-MS), o número de norisoprenóides identificados aumentou imenso. Durante o período 1960-1980 muito foi descoberto acerca dos componentes odoríferos derivados dos carotenóides. Grande marco histórico foi a identificação, nos anos 60, de cetonas de rosa, como a β-damascenona e a β-damascona, em óleo de Rosa Búlgara (*Rosa Damascena*) (Winterhalter e Rouseff, 2002).

Sabe-se muito pouco sobre as vias metabólicas que levam os carotenóides a compostos aromáticos. Em geral três etapas são necessárias para isso.

- Degradação enzimática dos carotenóides pelas oxidases.
- Posterior transformação enzimática do produto inicial, que dá origem a um intermediário polar (precursor de aroma).
- Conversão ácida catalizada dos precursores não voláteis para uma forma aromática activa.

No caso das uvas, nos primeiros dois passos de formação de norisoprenóides em C₁₃, não foram descritos sistemas enzimáticos envolvidos no processo (Baumes *et al.*, 2002).

Pensa-se que após clivagem dos carotenóides, os norisoprenóides em C₁₃ são hidroxilados e depois glicosilados (Winterhalter, 1996). Assim a maior parte destes norisoprenóides em C₁₃, não existe na forma livre na uva (somente vestígios, quanto presentes), mas encontram-se com relativa abundância na forma de β-D-glucopiranosídeos (ver ponto 6.2.1.5.1). A maior parte das agliconas não tem propriedades odoríferas, mas pode actuar no vinho como precursores de compostos odoríferos (Winterhalter, 1992; Winterhalter e Schreier, 1994).

6.2.1.3 Metoxipirazinas

Os metoxipirazinas são componentes heterocíclicos azotados, produtos do metabolismo dos ácidos aminados (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000), embora a sua origem não esteja ainda completamente esclarecida. Têm odores de pimento verde, espargos e notas de terra. São compostos muito odoríferos, com limiar de percepção extremamente baixo na ordem dos nanogramas por litro (Tabela 6-2).

Tabela 6-2. Descrição e limiar de percepção dos principais metoxipirazinas

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

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

O primeiro componente deste grupo identificado em uvas (*Cabernet Sauvignon*), foi a 2-metoxi-3-isobutilpirazina (Bayonove *et al.*, 1975).

Foram detectadas metoxipirazinas em várias castas, como por exemplo em *Cabernet Franc* e *Sauvignon Blanc* (Augustyn *et al.*, 1982; Lacey *et al.*, 1991).

Grande parte das metoxipirazinas encontra-se na película das uvas (Bayonove *et al.*, 1975). O seu teor depende do grau de maturação, uma vez que decresce rapidamente após o pintor (Lacey *et al.*, 1991). Os teores encontrados nas uvas são semelhantes aos encontrados nos vinhos.

Outras metoxipirazinas muito menos odoríferas do que a 2-metoxi-3-isobutilpirazina, foram também encontradas: a 2-metoxi-3-metilpirazina (Harris *et al.*, 1987) e a 2-metoxi-3-etilpirazina (Augustyn *et al.*, 1982).

6.2.1.4 Tióis voláteis

Os componentes sulfurados podem ser classificados de acordo com o peso molecular. São compostos que contêm enxofre e têm baixo peso molecular, como os tióis (R-SH), os sulfuretos (R-S-R) e os dissulfuretos (R-S-S-R). Têm influência considerável no aroma de alimentos e bebidas, mesmo presentes em teores vestigiais. Estes aspectos são provocados pela elevada volatilidade e baixo limiar de percepção olfactiva (Mestres *et al.*, 1997).

Os tióis voláteis existem no mosto na forma precursores não voláteis, *i. e.* S-conjugados de cisteína (ver ponto 6.1.5.3) (Tominaga *et al.*, 1998b).

No entanto podem ser formados, durante a fermentação do mosto, pelas leveduras a partir dos correspondentes S-conjugados de cisteína. A concentração final destes tióis depende do tipo de levedura usada (Darriet *et al.*, 1991; Murat *et al.*, 2000).

Os compostos sulfurados da família dos tióis, também conhecidos como mercaptanos, são geralmente responsáveis por defeitos olfactivos.

Alguns compostos altamente odoríferos foram identificados em vinhos *Sauvignon blanc*. Estes vinhos têm um aroma herbáceo característico com notas de pimento verde, de frutas (toranja, maracujá), de madeira de buxo e de fumo. A primeira molécula identificada como componente característica do aroma do vinho *Sauvignon Blanc*, foi a 4-mercapto-4-metil-2-pentanona (Darriet *et al.*, 1993). Este componente é extremamente odorífero e tem cheiro a madeira de buxo e a espargos.

Outros tióis voláteis foram também identificados como constituintes do aroma particular dos vinhos *Sauvignon Blanc*: a 4-mercapto-4-metil-2-pentanona (4MMP) (já referido), o 4-mercapto-4-metil-2-pentanol (4MMPOH), o 3-mercapto-3-metil-1-butanol (3MMB), o 3-mercapto-1-hexanol (3MH), e o acetado de 3-mercaptohexilo (A3MH) (Tabela 6-3). Estes componentes também foram detectados noutros vinhos elaborados a

partir de castas brancas como: *Gewürztraminer*, *Riesling*, *Colombard*, *Petit Manseng* e *Semillon* (Tominaga *et al.*, 2000c; Dubourdieu *et al.*, 2000). Estes tióis voláteis estão ausentes nas uvas e nos mostos. Apareçam nos vinhos pela degradação dos S-conjugados de cisteína. O mesmo vinho *Sauvignon*, fermentado com diferentes estirpes de levedura origina vinhos com diferentes teores de tióis voláteis (Dubourdieu, 2000).

Tabela 6-3 Limiares de percepção, odores e teores, nalguns vinhos, dos principais tióis voláteis favoráveis à qualidade (adaptado de Oliveira, 2000)

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

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

A biossíntese dos precursores S-conjugados de cisteína ainda é desconhecida, embora tenham sido identificados alguns precursores em vinhos *Sauvignon blanc* e em sumo de maracujá (Dubourdieu, 2000; Tominaga e Dubourdieu, 2000a).

6.2.1.5 Precursores de aroma varietal

As vias de formação de aromas, a partir dos precursores nas uvas, são diversas.

Existe uma série de componentes inodoros, de activação lenta, cujos aromas são libertados unicamente após a acção de hidrólises enzimáticas dirigidas, ou através de hidrólises ácidas lentas produzidas durante os períodos de armazenamento e envelhecimento do vinho. Hoje sabe-se que várias substâncias podem desempenhar o papel de precursores de aromas como os polióis terpénicos, os carotenóides e seus derivados voláteis, os glicosídeos, os conjugados de cisteína, os compostos fenólicos e os ácidos gordos. Dentro deste grupo de componentes encontram-se os precursores glicosilados que originam terpenos, norisoprenóides e fenóis voláteis entre muitos outros.

Os norisoprenóides podem também ser originados através da cisão química ou enzimática dos carotenóides presentes nas uvas.

Encontram-se também outros componentes inodoros cujo odor se revela graças à acção das enzimas específicas presentes nas leveduras, como é o caso dos conjugados de cisteína que se libertam por acção de uma β -liase.

6.2.1.5.1 Glicosídeos

A existência de fracções não voláteis e inodoras na aroma, que podem ser reveladas por hidrólise química e/ou enzimática, foi demonstrada pela primeira vez por Cordonnier e Bayonove (1974), em castas Moscatel.

Os glicosídeos consistem numa ou em duas moléculas de açúcar ligadas entre si e que por sua vez estão ligadas a uma aglicona volátil. As moléculas de açúcar podem ser a glucose, a arabinose, a ramnose e a apiose. Foram identificados quatro tipos de glicosídeos, três diglicosídeos (6-O- α -L-ramnopiranosil- β -D-glucopiranosídeo, 6-O- α -L-arabinofuranosil- β -D-glucopiranosídeo e 6-O- β -D-apiofuranosil- β -D-glucopiranosídeo) e um monoglicosídeo (β -D-glucopiranosídeo) (Voirin *et al.*, 1990; Williams *et al.*, 1982a). Na Figura 6-3 encontram-se representadas as estruturas dos referidos glicosídeos.

Todas as variedades de castas incluem glicosídeos similares, mas as castas Moscatel são as que tem as maiores concentrações. Ao contrário das outras plantas, na vinha os monoglicosídeos estão em maioria comparado com os diglicosídeos.

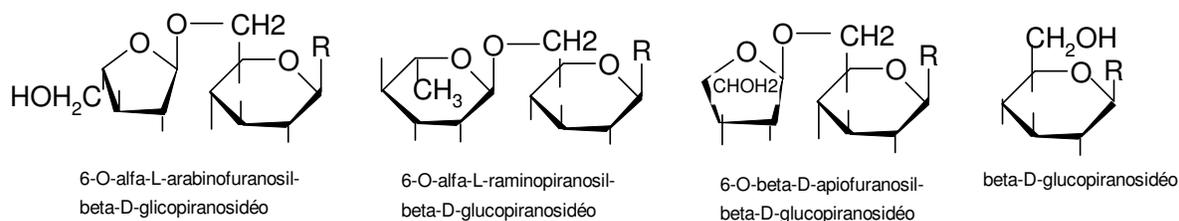


Figura 6-3 Glicosídeos encontrados na uva (R=aglicona volátil).

Os monoterpenos livres e conjugados estão presentes na película das uvas, em concentrações mais altas do que no mosto e na polpa. A fracção de terpenos livres varia imenso nas diferentes partes das uvas, mas geralmente são mais comuns na película do que na polpa ou no mosto. As proporções dos vários terpenos conjugados são normalmente iguais nas diferentes partes do bago. As proporções relativas entre as componentes livres e conjugados dependem da variedade de uva.

As agliconas dos derivados glicosídeos, não são unicamente álcoois ou polióis terpénicos. Podem ser também álcoois lineares ou álcoois cíclicos, alguns C₁₃-norisoprenóides e inúmeros fenóis voláteis (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

As uvas contêm β -D-glucosidases capazes de libertar apenas compostos terpénicos odoríferos a partir de glicosídeos inodoros (Bayonove *et al.* 1984; Biron *et al.* 1988). A fermentação alcoólica tem um efeito pequeno sobre os glicosídeos porque as suas concentrações nas uvas e nos vinhos é praticamente igual. Para realçar o aroma varietal no vinho final podem-se aplicar enzimas exógenas. Vários sistemas enzimáticos estão envolvidos no processo que consiste em dois passos (Günata *et al.*, 1988).

- No primeiro passo, uma α -L-ramnosidase, uma α -L-arabinosidase ou uma β -D-apiosidase actuam sobre a ligação do dissacárido. Há corte da ligação osídica 1-6, libertando os monoglicosídeos.
- No segundo passo, a β -D-glucosidase actua e liberta a aglicona aromática correspondente.

Nas películas de uvas da casta Muscatel d'Alexandria, foi encontrada uma endoglucosidase capaz de efectuar a hidrólise numa só etapa (Günata *et al.*, 1998).

O teor de terpenóis ligados aumenta durante o desenvolvimento dos bagos (Günata *et al.*, 1985b; Wilson *et al.*, 1984). As fracções ligadas são mais elevadas que as fracções livres durante toda a maturação e aumentam mesmo depois do estado maduro. Existem algumas excepções, nomeadamente na película da casta Muscat d'Alexandrie, onde o geraniol e o citronelol livres são mais abundantes que os ligados, e na casta Muscat de Frontignan onde o α -terpineol livre existente na polpa é mais abundante que o ligado (Bayonove, 1992).

6.2.1.5.2 Polióis terpénicos

Foram identificadas cerca de 25 formas oxidativas e hidroxiladas dos principais monoterpenóis em variedades com carácter moscatel. O papel dos polióis como precursores de compostos aromáticos foi estabelecido por Williams *et al.*, (1980) que demonstram que o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol, o 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol, o 3,7-dimetilocta-1-eno-3,6,7-triol e o 3,7-dimetilocta-1-eno-3,7-diol (hidrato de linalol) podem sofrer rearranjos originando compostos de mais baixo limiar de percepção, quando aquecidos a 70 °C durante 15 minutos ao pH do mosto. Mostraram ainda que, os três primeiros polióis podem sofrer rearranjos mesmo à temperatura ambiente e pH do mosto.

6.2.1.5.3 S-conjugados de cisteína

Os tióis voláteis mencionados no ponto 6.2.1.4 estão praticamente ausentes nos mostos, aparecendo apenas no decorrer da fermentação alcoólica provavelmente devido à acção de enzimas específicas sobre precursores S-conjugados de cisteína (Tominaga *et al.*, 1995). Assim, Tominaga *et al.*, (1998b) identificaram em mostos *Sauvignon blanc* os seguintes conjugados: S-3-(1-hexanol)-L-cisteína, S-4-(4-metil-2-pentona)-L-cisteína e S-4-(4-metil-2-pentanol)-L-cisteína. O modo como a levedura actua sobre os precursores cisteinilados dos tióis voláteis não foi ainda determinada.

6.2.1.5.4 Ácidos gordos

No decorrer do esmagamento das uvas, na fase pré-fermentativa (ver ponto 6.2.2), formam-se quantidades relativamente importantes de álcoois e aldeídos com 6 átomos de carbono. Alguns têm um odor a folhas cortadas, a verdura, gosto amargo e um limiar de percepção baixo. Os seus precursores são ácidos gordos insaturados.

Os ácidos gordos não existem na uva sob a forma livre. Encontram-se esterificados e associados a diferentes classes de lípidos: fosfolípidos, lípidos neutros e glicolípidos. Os lípidos destas três classes são na sua maioria poli-insaturados.

6.2.1.5.5 Carotenóides

A luz e as oxidases (polifenol-oxidase, lipoxigenase) são capazes de cindir os carotenóides em fragmentos mais pequenos, com 9, 10, 11 e 13 átomos de carbono, ao mesmo tempo mais solúveis e mais voláteis e odoríferos (Razungles e Bayonove, 1996). Destes, os que apresentam propriedades odoríferas mais interessantes são os compostos com 13 átomos de carbono, os norisoprenóides em C₁₃ (ver ponto 6.2.1.2).

Em função dos fragmentos encontrados na uva, e sobretudo no vinho, supõe-se que a cisão oxidativa conduz inicialmente a compostos como a β-ionona, a α-ionona, a 3-hidroxi-β-ionona, a 3-hidroxi-α-ionona, a 3-hidroxi-5,6-epoxi-β-ionona e a 3,5 dihidroxi-6,7-megastigmadieno-9-ona, que constituem a primeira etapa para a formação de uma enorme quantidade de compostos de esqueleto megastigmano (Williams *et al.*, 1992; Winterhalter, 1996).

Os norisoprenóides hidroxilados (1,2 ou 3 grupos OH) provêm quer das xantofilas de onde derivam quer do rearranjo das formas 5,6 ou 5,8-oxidadas, quer ainda de reduções das formas não hidroxiladas; depois são esterificados com a glucose, maioritariamente (Winterhalter, 1996). Assim, a maior parte destes norisoprenóides em C₁₃ não existe na forma livre na uva (somente vestígios, quando presentes), mas encontram-se em relativa abundância na forma de β-D-glucopiranosídeos (ver ponto 6.2.1.5.1).

6.2.1.5.6 Monoterpenos

Os terpenóis são sensíveis mais ou menos a reacções de hidratação e oxidação. Por exemplo. Ao fim de três meses o linalol origina nerol, geraniol, α-terpineol e 6,7-dihidroxlinalol (Bayonove *et al.*, 1998). Por outro lado, o óxido de rosa tem como possíveis precursores dois derivados hidroxilados do citronelol, o 3,7-dimetilocta-5-eno-1,7-diol e o 3,7-dimetilocta-7-eno-1,6-diol (Rapp *et al.*, 1984).

6.2.2 Aroma pré-fermentativo

Os compostos pré-fermentativos são os álcoois em C₆, os compostos voláteis fermentativos são os álcoois superiores, os ésteres etílicos de ácidos gordos, os acetatos de álcoois superiores, os ácidos gordos e as lactonas. (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000; Masneufe *et al.*, 2002).

Os aromas pré-fermentativos formam-se desde a colheita das uvas até ao início da fermentação alcoólica. Consideram-se no processo pós-fermentativo as seguintes operações: a colheita, o transporte, o esmagamento e a prensagem das uvas. Um eventual aquecimento ou uma maceração pelicular e/ou carbónica podem ter também um papel importante (Bayonove *et al.*, 1998). Os efeitos mecânicos destes tratamentos vão permitir que os sistemas enzimáticos existentes no bago, entrem em contacto com os substratos presentes. A incorporação de oxigénio no meio, fornece o segundo substrato envolvido nas reacções de oxidação enzimática.

Como foi referido anteriormente os compostos envolvidos no aroma pré-fermentativo são álcoois e aldeídos com 6 átomos de carbono (compostos em C₆). Estes compostos apresentam um aroma herbáceo e têm um limiar de percepção relativamente baixo (Crouzet *et al.*, 1998). Por exemplo os limiares de percepção do 1-hexanol e do (*E*)-2-hexenal são 4,5 µg/L e 17 µg/L respectivamente (Fazzalari, 1978).

A formação dos compostos em C₆ é rápida e dependente do estado de maturação do bago. Os autores estão de acordo em que o maior potencial herbáceo se atinge antes da maturação comercial, mas está também dependente da variedade (Cordonnier e Bayonove, 1981; Bayonove *et al.*, 1998).

Rapp *et al.* (1993) referiram o (*E*)-3-hexenol e o (*Z*)-3-hexenol como os mais importantes parâmetros analíticos a usar na diferenciação dos vinhos monovarietais das castas *Riesling*, *Müller-Thurgau*, *Kerner*, *Scheurebe*, *Ehrenfelser* e *Bacchus*.

Os compostos em C₆ incluem o hexanal, o (*Z*)-3-hexenol e o (*E*)-2-hexenal e os álcoois correspondentes, sendo formados a partir de ácidos gordos poli-insaturados, nomeadamente o ácido linoleico e o ácido linolénico (Figura 6-5).

Primeiro, a partir dos lípidos membranares, são produzidos os ácidos linoleico e linolénico, por uma acil-hidrolase. Os correspondentes 13-hidroperóxidos são formados pela lipoxigenase, que requer a presença de oxigénio. Depois uma enzima de clivagem dos hidroperóxidos, conduz à formação do hexanal a partir de hidroperóxido de ácido linoleico, do (*Z*)-3-hexenal e do (*E*)-2-hexenal a partir de hidroperóxido de ácido α-linolénico. Uma isomerase pode interconverter os dois últimos isómeros. No final, uma álcool-desidrogenase reduz os aldeídos aos álcoois correspondentes: 1-hexanol, (*Z*)-3-hexenol e (*E*)-2-hexenol (Crouzet *et al.*, 1998). Ao

contrário do (*Z*)-3-hexenol, não são encontradas referências para o mecanismo de produção do (*E*)-3-hexenol em vinhos. (Oliveira *et al.*, 2006).

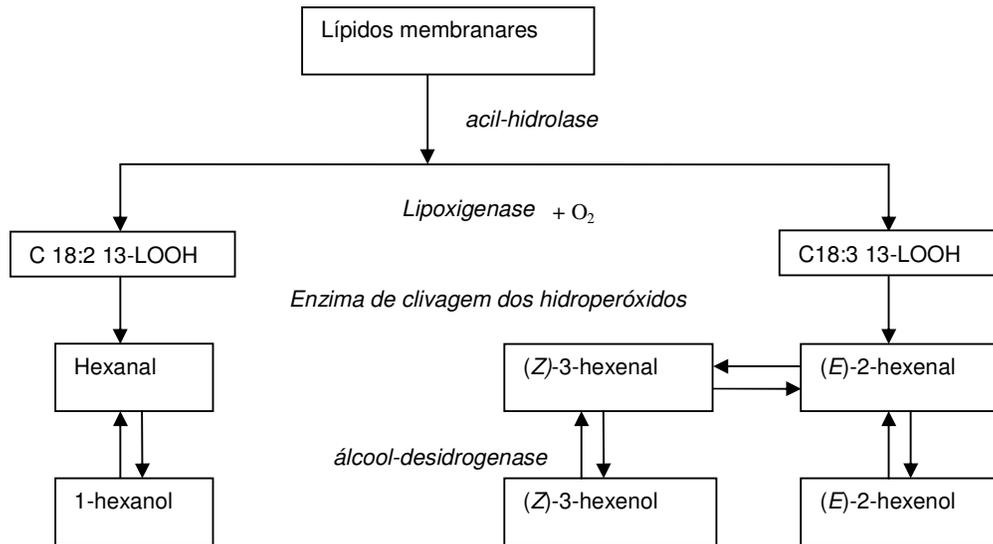


Figura 6-5 Formação por via enzimática dos aldeídos e dos álcoois em C₆ a partir dos ácidos gordos (adaptado de Crouzet *et al.*, 1998).

Como os compostos em C₆ são derivados dos precursores do aroma varietal, hipoteticamente eles podem servir como prova de origem das castas. Neste contexto dois álcoois em C₆ foram referidos como os mais importantes, o (*E*)-3-hexenol e o (*Z*)-3-hexenol, pois a razão das suas concentrações pode servir de indicador da variedade de origem. Foram obtidos resultados em que o rácio (*E*)-3-hexenol/(*Z*)-3-hexenol claramente discrimina vinhos da casta *Loureiro* dos vinhos das castas *Alvarinho*, *Avesso* e *Trajadura*. Também os quocientes entre os 1-hexanol/(*E*)-3-hexenol e 1-hexanol/(*Z*)-3-hexenol podem ser úteis, num segundo nível, para discriminar vinhos monovarietais (Aubert *et al.*, 1997; Cabaroglu *et al.*, 1997; Oliveira *et al.*, 2006).

6.3 Aroma secundário

O aroma secundário do vinho é derivado da actividade dos microrganismos. A maioria dos compostos que o constituem são resultado da actividade das leveduras durante a fermentação alcoólica, embora alguns possam ser atribuídos às bactérias, que os produzem durante a fermentação maloláctica. Os componentes que fazem parte do aroma secundário são essencialmente álcoois, ácidos orgânicos, ésteres e ácidos gordos. Eles são responsáveis pelo carácter vinoso dos vinhos. Os factores mais importantes que influenciam o aroma secundário dos vinhos, são a estirpe da

levedura e da bactéria usadas e as condições das fermentações, nomeadamente a temperatura. A constituição do mosto em aminoácidos também pode ter influência marcante na produção dos álcoois monoterpénicos.

6.4 Aroma terciário

O aroma terciário, conhecido também pelo o *bouquet*, é formado durante o processo de envelhecimento e pode ser dividido em dois grupos: aroma de oxidação, derivado da madeira que constitui o casco e também como resultado da passagem lenta do oxigénio, através as paredes porosas da madeira, oxidando os constituintes do vinho; e aroma de redução, cujos compostos resultam do envelhecimento em garrafa. O *bouquet* é consequência das alterações químicas e físicas ocorridas durante o processo de concervação e envelhecimento do vinho. Nos componentes pós-fermentativos estão incluídos aqueles extraídos de madeira como vanilina, 2- furfural e derivados dele (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000; Masneufe *et al.*, 2002).

Capítulo II – Materiais e Métodos

7 Plano Experimental

Este trabalho teve como principais objectivos o estudo dos constituintes voláteis (forma livre e agliconas) das uvas das 7 castas brancas recomendadas para a Região Demarcada dos *Vinhos Verdes* (*Alvarinho, Arinto, Avesso, Azal, Batoca, Loureiro e Trajadura*) e o estabelecimento do perfil aromático varietal de cada uma das castas. Depois, com base num número reduzido desses compostos (monoterpenos e norsiprenóides em C_{13}) foi avaliada a hipótese de discriminação das 7 variedades de uva.

Numa segunda tarefa, pretendeu-se estudar a possibilidade de discriminar os vinhos obtidos a partir das 7 variedades com base na quantificação de dois álcoois com 6 átomos de carbono, o (*E*)-3-hexenol e o (*Z*)-3-hexenol, que têm como precursores os lípidos da membrana das uvas.

Para a realização do trabalho, foram estudadas uvas das 7 variedades, na vindima de 2005, recolhidas aleatoriamente em vinhas seleccionadas de dois locais distintos dentro da Região dos *Vinhos Verdes* – Arcos de Valdevez (sub-região Lima; Estação Vitivinícola Amândio Galhano) e Felgueiras (sub-região de Sousa; Divisão de Vitivinicultura e Fruticultura).

8 Identificação dos Locais de Amostragem

As recolhas das amostras e os ensaios de vinificação tiveram lugar na Adega Experimental da Estação Vitivinícola Amândio Galhano (EVAG) Arcos de Valdevez sub-região Lima e na Divisão de Vitivinicultura e Fruticultura da Direcção Regional de Agricultura de Entre Douro e Minho (DVF-DRAEDM) Felgueiras, sub-região de Sousa.

8.1 Nomenclatura

As castas em estudo foram as 7 variedades brancas recomendadas para a produção do *Vinho Verde* (Decreto Lei nº449/99, de 4 de Novembro e Portaria nº 28/2001, de 16 de Janeiro). A nomenclatura atribuída às uvas destas castas foi a que se indica na Tabela 8-1.

Tabela 8-1 Nomenclatura atribuída às amostras recolhidas na EVAG e na DVF

| Variedade: | Alvarinho | Avesso | Arinto | Azal | Batoca | Loureiro | Trajadura |
|------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|
| | AL-EVAG | AV-EVAG | AR-EVAG | AZ-EVAG | BA-EVAG | LO-EVAG | TR-EVAG |
| Parcela: | D1 | A4 | C3.2 | C5 | A4 | C3.1 | A3 |
| Sub-região | Lima | | | | | | |
| Local: | Estação Vitivinícola Amândio Galhano (EVAG) | | | | | | |
| Distrito: | Viana do Castelo | | | | | | |
| Concelho: | Arcos de Valdevez | | | | | | |
| Freguesia: | Pacô | | | | | | |
| Lugar: | Campos do Lima | | | | | | |
| | AL-DVF | AV-DVF | AR-DVF | AZ-DVF | BA-DVF | LO-DVF | TR-DVF |
| Sub-região | Sousa | | | | | | |
| Local: | Divisão de Vitivinicultura e Fruticultura da Direcção Regional de Agricultura de Entre Douro e Minho (DVF-DRAEDM). | | | | | | |
| Distrito: | Porto | | | | | | |
| Concelho: | Felgueiras | | | | | | |
| Freguesia: | Sendim | | | | | | |
| Lugar: | Sendim | | | | | | |

8.2 Características das Vinhas

As características das vinhas no que respeita à sua idade, ao porta-enxerto, ao sistema de condução, à altura ao solo, à orientação das filas e ao compasso de plantação, encontram-se descritas na Tabela 8-2.

Tabela 8-2 Características das vinhas da EVAG e da DVF

| | Amostras EVAG | Amostras DVF |
|----------------------------|---------------------------|----------------|
| Ano de instalação da vinha | 1987 | 1987 |
| Porta-enxerto | 161-49 | 196-17 |
| Sistema de condução | Cordão Simples Retombante | Cordão Simples |
| Altura ao solo/m | 1.70 | 1.1 |
| Orientação das filas | N-S | E-W |
| Compasso de plantação | 2.5x3.0 | 3.0x2.0 |

8.3 Características dos solos

Quanto à geologia, os terrenos correspondentes às regiões onde se encontram instaladas as vinhas apresentam as seguintes características gerais (Oliveira e Pinho, 1993):

Arcos de Valdevez – Granito alcalino de grão médio ou fino a médio. À superfície esta rocha apresenta-se frequentemente muito alterada dando origem a solos arenosos e franco arenosos.

Felgueiras – Solos na sua maioria de origem granítica que também apresentam formações do pré-câmbrico.

Sob o ponto da vista físico-químico, apresenta-se Tabela 8-3 um resumo dos dados obtidos através de análise efectuada aos solos. Estes dados foram fornecidos pelo Estação Vitivinícola Amando Galhano (EVAG) e pela Divisão de Vitivinicultura e Fruticultura da Direcção Regional de Agricultura de Entre Douro e Minho (DVF-DRAEDM).

Tabela 8-3 Resumo das características físico-químicas dos solos

| | EVAG | DVF |
|------------------|----------------------------|----------------------------|
| Textura | Média | Média |
| pH | Pouco ácido (de 5,8 a 6,1) | Pouco ácido (de 5,5 a 5,6) |
| Matéria Orgânica | Médio a baixo | Baixo |

9 Métodos

Todas as uvas utilizadas para o doseamento dos compostos voláteis foram vindimadas manualmente e aleatoriamente, de manhã, nos locais seleccionados e nos dias constantes da Tabela 9-1. Foram transportadas em malas térmicas para o laboratório. Aí, separou-se e contabilizou-se cerca de 1 kg de bagos de cada amostra. Foram congeladas em azoto líquido e depois colocadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para análise posterior.

As datas das vindimas foram escolhidas de acordo com a proximidade da sua maturação industrial. Os vinhos (com 9 meses) elaborados a partir das mesmas amostras, nas duas estações experimentais, EVAG e DVF, foram guardados em frascos de 250 mL e conservados a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para posterior análise.

Tabela 9-1. Datas das vindimas das amostras da EVAG e da DVF

| EVAG | Colheita 2005 | DVF | Colheita 2005 |
|----------------|----------------|---------------|----------------|
| AL-EVAG | 13 de Setembro | AL-DVF | 28 de Setembro |
| AV-EVAG | 19 de Setembro | AV-DVF | 28 de Setembro |
| AR-EVAG | 21 de Setembro | AR-DVF | 28 de Setembro |
| AZ-EVAG | 20 de Setembro | AZ-DVF | 28 de Setembro |
| BA-EVAG | 20 de Setembro | BA-DVF | 28 de Setembro |
| LO-EVAG | 14 de Setembro | LO-DVF | 28 de Setembro |
| TR-EVAG | 20 de Setembro | TR-DVF | 28 de Setembro |

A tecnologia de vinificação utilizada na elaboração dos vinhos DVF está representada na Figura 9-1.

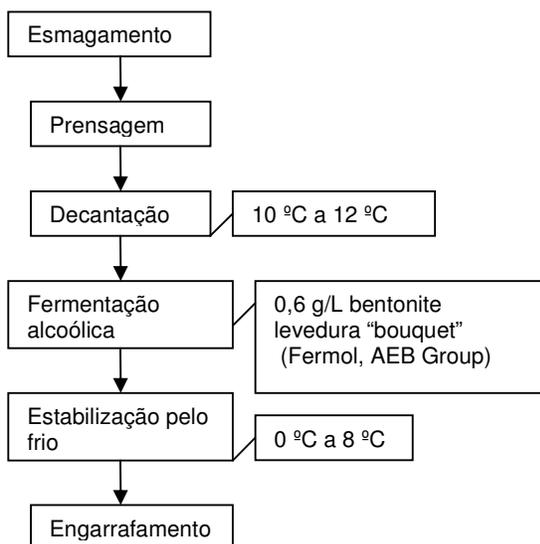


Figura 9-1 Tecnologia empregue na elaboração dos vinhos DVF.

O SO₂ foi adicionado durante o esmagamento e a prensagem (0,6 mL/L de solução a 6 % m/m). Depois, mais tarde, após a fermentação e antes da estabilização pelo frio, o teor de SO₂ livre foi corrigido para 35 mg/L.

A tecnologia de vinificação utilizada na elaboração dos vinhos EVAG está representada na Figura 9-2.

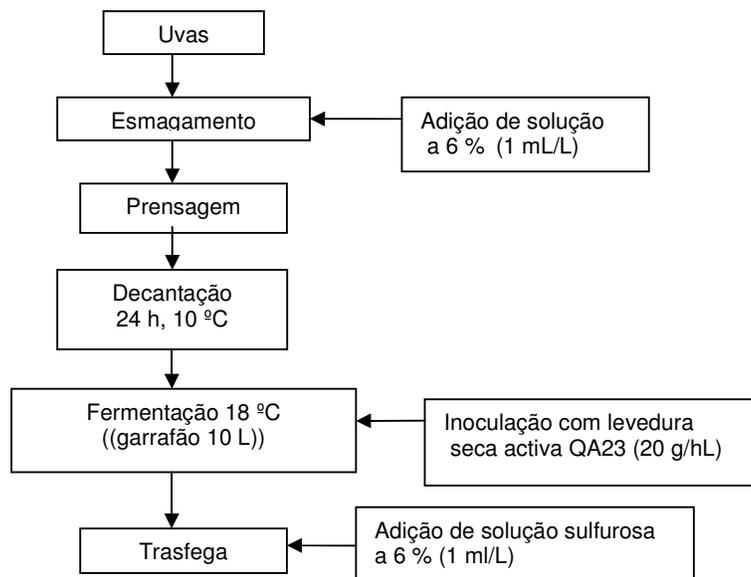


Figura 9-2 Tecnologia empregue na elaboração dos vinhos EVAG

A trasfega foi efectuada no final da fermentação, quando a densidade do vinho era inferior a 1. Mais tarde foi engarrafado após colagem com bentonite.

9.1 Caracterização dos mostos e dos vinhos

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

9.1.1 Parâmetros físico-químicos

Às uvas e aos vinhos foram efectuadas as seguintes análises de acordo com o Regulamento (CEE) n.º 2676/90, de 17 de Setembro de 1990:

Uvas

- pH
- acidez total (titulação potenciométrica)
- teor de açúcares totais (refractometria)

-
- peso médio do bago
 - rendimento em sumo

Vinhos

- título alcoométrico volúmico
- acidez total
- acidez volátil
- dióxido de enxofre livre e total

As análises físico-químicas aos vinhos foram realizadas no Laboratório da Comissão de Viticultura da Região dos *Vinhos Verdes* e no Laboratório da Divisão de Vitivinicultura e Fruticultura da Direcção Regional de Agricultura de Entre Douro e Minho.

9.2 Compostos voláteis

O doseamento dos compostos voláteis da fracção livre e das agliconas da fracção glicosilada do aroma das uvas foi efectuado segundo o método referido por Günata *et al.* (1985) e modificado por Oliveira (2000). A extracção dos compostos da fracção livre do vinho foi efectuada por microextracção líquido-líquido segundo Oliveira *et al.*, (2006).

Todas as amostras em estudo foram analisadas em triplicado.

Preparação de soluções:

Solução tampão fosfato-citrato pH=5 (100 mmol/L) - Mistura de uma solução de ácido cítrico (Merck, ref. 1.00244) a 20,9 g/L com uma solução de hidrogenofosfato de sódio (Merck, ref. 1.06579) a 71,5 g/L na proporção volumétrica de 1:1. Sempre que necessário, o pH foi ajustado a 5 com adição de uma das soluções.

Suspensão de enzima AR2000 – ressuspensão de uma mistura enzimática comercial AR2000 (Gist-Brocades) em tampão fosfato-citrato na concentração de 70 mg/mL.

Padrão interno1 – Solução de 4-nonanol (Merck, ref. 818773) a 1215 µg/mL em etanol absoluto (Merck, ref 1.00980).

Padrão interno2 – Solução de 4-nonanol (Merck, ref. 818773) a 1068 µg/mL em etanol absoluto (Merck, ref 1.00980).

Preparação dos solventes, da lâ-de-vidro, da fragmentos dos teflon e da resina XAD-2:

Todos os solventes usados nos processos extractivos das fracções livres e glicosiladas e nas lavagens dos materiais utilizados nesses procedimentos foram de grau analítico. Foram ainda sujeitos a processos de purificação adicionais, com excepção do metanol (Merck, ref. 1.06002) e do acetonitrilo (Merck, ref. 1.14291).

Acetato de etilo (Merck, ref. 1.09623) – Foi destilado com rectificação.

Éter dietílico (Merck, ref. 1.00921) – Foi destilado com rectificação na presença de sulfato ferroso para remover os peróxidos.

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

Pentano (Riedel de Haën, ref. 32288). A purificação do pentano foi efectuada em quatro etapas. Na primeira etapa foi adicionado ácido sulfúrico concentrado na proporção de 30 mL/L. A mistura foi colocada em agitação durante 8 h, permanecendo depois em repouso até ao dia seguinte. As duas fases foram então separadas voltando o pentano a ser tratado como anteriormente desde que a fase aquosa contivesse matéria orgânica (tonalidade amarela). A segunda etapa consistiu em adicionar 40 mL/L de uma solução saturada de KMnO_4 , preparada em H_2SO_4 diluído a 10 % (v/v). Tal como na etapa anterior, o procedimento foi repetido até a fase aquosa não apresentar indícios de matéria orgânica (cor castanha). De seguida foi lavado três vezes com água ultrapura na proporção de 80 mL/L. Por fim foi destilado com rectificação na presença de algumas pastilhas de hidróxido de potássio (Merck, ref. 1.05033).

O azeótropo pentano-diclorometano foi destilado com rectificação após mistura destes dois solventes na proporção volumétrica de 2:1, previamente purificados como anteriormente descrito.

A lâ-de-vidro usada durante os procedimentos extractivos foi lavada num *soxhlet*, primeiro com éter dietílico e depois com azeótropo pentano-diclorometano, 8 h cada (ambos tratados como descrito acima).

Os fragmentos de *teflon* (Aldrich, ref. Z24355-8) foram também lavados da mesma maneira mas com éter dietílico, metanol e azeótropo, por esta ordem.

Como adsorvente dos compostos aromáticos foi usada resina Amberlite XAD-2, 20-60 mesh (Supelco, ref. 1-0357). A resina foi seca num exsiccador, depois lavada num *soxhlet* sucessivamente com metanol, acetonitrilo e por último com éter dietílico (destilado). Depois foi rapidamente seca numa câmara de exaustão, sendo quebrados

com uma vareta de vidro os grânulos aglomerados. A resina foi conservada em metanol até posterior utilização.

Preparação da coluna para extracção:

A extracção dos compostos voláteis e dos precursores glicosilados das uvas foi efectuada numa coluna de vidro com 1 cm de diâmetro e 30 cm de altura, torneira de *teflon* e um reservatório cilíndrico na parte superior de 4,5 cm de diâmetro e 12 cm de altura. A coluna foi cheia com metanol. Depois, foi colocado um volume de resina equivalente a 13 cm de altura entre duas almofadas de lã-de-vidro. Através deste leito foram percolados 50 mL de metanol, 50 mL de éter dietílico e 50 mL de água ultrapura de forma sequencial.

9.2.1 Extracção dos compostos voláteis a partir das uvas

Para cada amostra, foram descongelados cerca de 650 g de uvas inteiras a 4 °C durante a noite. As uvas descongeladas, foram dilaceradas num liquidificador Moulinex “turbo blender” durante 10 s. Após tamisagem em rede de malha apertada obteve-se um sumo turvo. Este sumo foi centrifugado a 4 °C durante 25 min com força centrífuga relativa (*FCR*) de 9660, e de seguida filtrado sobre lã-de-vidro.

A 150 mL de sumo assim obtido foram adicionados 5 µL de solução de padrão interno1, 4-nonanol.

Este sumo foi passado através da coluna de extracção, previamente preparada. De seguida, lavou-se a resina com 50 mL de água ultrapura. Os compostos voláteis da fracção livre do aroma foram extraídos com 50 mL de mistura azeotrópica pentano-diclorometano 2:1 (v/v) e a seguir, a fracção glicosilada, com 50 mL de acetato de etilo. Todas as percolações foram realizadas a um caudal de 1.5 mL/min. Os extractos foram depois mantidos a -20 °C até serem preparados para análise.

Os extractos da fracção livre foram desidratados com sulfato de sódio anidrido (Merck, ref. 1.06649). Depois foram concentrados até 2 mL por evaporação do solvente com rectificação em coluna de Vigreux, a 34 °C. De seguida sofreram nova concentração até 200 µL, por evaporação a 34 °C com rectificação em coluna de Dufton (16 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro).

Os extractos da fracção glicosilada foram filtrados em papel de filtro sobre um leito de sulfato de sódio anidrido. De seguida foram concentrados até à secura a 40 °C num evaporador rotativo (Heidolph VV2000). Os glicosídeos foram depois ressuspensos com acetato de etilo e transferidos para tubos de reacção onde o

solvente foi evaporado até à secura a 50 °C, sob corrente de azoto extra puro (N₂-E48, Praxair) num sistema de evaporação com aquecimento Pierce (Reacti-Therm, ref.18790 mais Reacti-Vap, ref. 18780).

Ao resíduo seco foram adicionados 100 µL de solução tampão citrato-fosfato pH=5. De seguida foi lavado com solução de azeótropo pentano-diclorometano, para eliminar vestígios da fracção livre. Após purga dos restos de azeótropo com corrente de azoto extra puro, foram adicionados 200 µL da solução de enzima. Os tubos foram fechados hermeticamente e colocados em banho-maria numa estufa a 40 °C durante 12 h. À saída foram colocados em gelo. Após 10 min foram adicionados 5 µL de solução de padrão interno, 4-nonanol. Os compostos libertados foram extraídos cinco vezes com 100 µL de mistura azeotrópica pentano-diclorometano. Os extractos foram reunidos num pequeno balão de rectificação fazendo-os passar previamente por um leito de sulfato de sódio anidro. Por fim foram concentrados até 200 µL por evaporação a 34 °C com rectificação em coluna de Dufton.

9.2.2 Extracção dos compostos voláteis a partir dos vinhos

Os vinhos foram descongelados no próprio dia, num banho de água fria.

De seguida num tubo (Pyrex, ref. 1636/26MP) foram colocados 8 mL de vinho aos quais se adicionou 10 µL de solução de padrão interno² e um magneto. Depois foram adicionados 400 µL de diclorometano. De seguida a mistura foi colocada em agitação durante 15 min. Depois do arrefecimento a 0 °C durante 10 min, o magneto foi retirado e a fase orgânica separada por centrifugação ($RCF=5119$, 5 min, 4 °C). O extracto foi recolhido com uma pipeta de Pasteur e depois desidratado com sulfato de sódio anidro.

9.3 Análises cromatográficas

As análises cromatográficas dos extractos dos mostos foram efectuadas utilizando um sistema GC-MS constituído por um cromatógrafo gasoso Varian 3400 GC e um espectrómetro de massas *ion-trap* Varian Saturn II. A injeção foi de 1 µL efectuada em modo SPI (*Septum-equipped programmable injector*) sendo a temperatura programada da 20 °C até 250 °C a 180 °C/min. A temperatura do forno foi programada de seguinte forma: 60 °C durante 5 min; depois elevada a 3 °C/min dos 60 °C aos 250 °C; a seguir permaneceu 20 min a 250 °C e finalmente foi incrementada 1 °C/min dos 250 °C até aos 255 °C. Foi usada uma coluna CP-Wax 52 CB

(Chrompack) com 50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,2 µm de espessura de fase. O gás de transporte foi o Hélio (Air Liquide N60) com uma pressão à cabeça da coluna de 103 kPa. O detector foi usado em modo de impacto electrónico, com energia de ionização de 70 eV e gama de aquisição de massas entre 29 m/z e 360 m/z, adquirindo a intervalos de 610 ms.

As análises cromatográficas dos extractos dos vinhos foram efectuadas utilizando o sistema GC-MS. A injeção foi de 1 µL efectuada em modo SPI (*Septum-equipped programmable injector*) sendo a temperatura programada da 20 °C até 250 °C a 180 °C/min. A temperatura do forno foi programada de seguinte forma: 60 °C durante 5 min; depois elevada a 3 °C/min dos 60 °C aos 120 °C; a seguir foi elevada 8 °C/min dos 120 °C aos 250 °C e finalmente foi incrementada 1 °C/min dos 250 °C até aos 255 °C. Foi usada a mesma coluna CP-Wax 52 CB (Chrompack). O detector foi usado em modo de impacto electrónico, com energia de ionização de 70 eV e gama de aquisição de massas entre 29 m/z e 260 m/z, adquirindo a intervalos de 610 ms.

9.4 Identificação e quantificação dos compostos voláteis

A identificação dos compostos voláteis da fracção livre e das agliconas da fracção glicosilada do aroma foi efectuada com recurso ao programa Saturn versão 5.2 (Varian), por comparação dos espectros de massas e dos índices de retenção com os dos compostos de referência puros.

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

9.5 Tratamento estatístico de resultados

A comparação das médias dos compostos voláteis da fracção livre e as agliconas da fracção glicosilada foi realizada recorrendo ao Teste t-Student, no caso de se tratar da mesma casta em dois diferentes locais, e à ANOVA (teste de Scheffe) no caso da comparação das 7 castas para o mesmo local de amostragem. Foi utilizado o software *SPSS® 15.0 for Windows (SPSS Inc., Chicago, Illinois, USA)*.

Na tentativa de discriminar as uvas e os vinhos com base nalguns compostos voláteis e/ou nalgumas agliconas da fracção glicosilada, feita efectuada uma Análise de Componentes Principais e ainda o Agrupamento Hierárquico de Clusters. Neste caso foi usado o software *SAS Enterprise Guide® 3 for Windows (SAS Institute, Cary, NC, USA)*.

Capítulo III – Resultados e Discussão



10 Caracterização da Variedade Alvarinho

10.1 Características físico-químicas das uvas

Tal como referido no ponto 9.1 foram determinados, para cada vindima, o valor de pH, a acidez total, o teor em açúcares do sumo e o peso médio do bago. Aquando da preparação das amostras para extracção dos compostos voláteis, foi calculado o rendimento de obtenção do sumo, ou seja o número de mililitros de sumo clarificado por cada quilograma de uvas dilaceradas. Para as amostras AL-EVAG não foram determinadas as características físico-químicas devido à insuficiente quantidade de amostra. Os valores encontrados estão registrados na Tabela 10-1. Estes dados correspondem às uvas após descongelamento.

Tabela 10-1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras *Alvarinho*

| | AL-EVAG | AL-DVF |
|-----------------------------|---------|--------|
| pH | --- | 3,65 |
| acidez total*/(g/L) | 8,2 | 5,1 |
| teor em açúcares/(g/L) | 248 | 225 |
| peso médio do bago**/g | --- | 1,17 |
| rendimento em mosto/(mL/kg) | 734,1 | 719 |

*como ácido tartárico; **número de bagos pesados = 100; --- não determinado

10.2 Caracterização em compostos voláteis

10.2.1 Fracção livre

A fracção livre dos extractos das uvas *Alvarinho* obtidos e analisados como descrito em 9.2.1, permitiu a identificação e quantificação de 61 compostos voláteis, entre os quais 7 compostos em C₆, 13 álcoois, 4 álcoois monoterpénicos, 10 óxidos e dióis monoterpénicos, 2 norisoprenóides em C₁₃, 12 fenóis voláteis, 8 ácidos gordos voláteis e 5 compostos carbonilados. Todos foram identificados por comparação dos espectros de massas e dos índices de retenção com os das substâncias de referência puras. Na Tabela 10-2 encontram-se os resultados obtidos para as amostras, com o valor médio da concentração (n=3) e respectivo intervalo de confiança (95 %) para todos os compostos, estando as concentrações expressas como equivalentes de 4-nonanol.

As amostras provenientes de Arcos de Valdevez apresentam uma maior concentração total de compostos da fracção livre do que as de Felgueiras.

Tabela 10-2 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta *Alvarinho* e teste t-Student para a comparação das médias

| | AL-EVAG | | AL-DVF | | teste t |
|---|---------------|--------|---------------|-------|------------|
| | C/(µg/L) | ± | C/(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| hexanal | 1579,5 | 2701,6 | 495,6 | 55,7 | - |
| (E)-2-hexenal | 3368,8 | 5608,1 | 1221,3 | 178,2 | - |
| 1-hexanol | 274,2 | 440,2 | 77,0 | 5,1 | - |
| (E)-3-hexeno-1-ol | 3,2 | 6,1 | 1,3 | 0,1 | - |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 35,6 | 58,5 | 19,1 | 2,3 | - |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 234,3 | 358,6 | 94,7 | 4,3 | - |
| (Z)-2-hexeno-1-ol | 3,2 | 5,2 | 2,2 | 1,2 | - |
| total | 5498,6 | | 1911,3 | | |
| Álcoois | | | | | |
| 1-butanol | 9,6 | 20,4 | -- | | - |
| 1-penteno-3-ol | 5,6 | 10,6 | 1,9 | 0,8 | - |
| 4-metil-2-pentanol | 4,5 | 8,1 | 1,8 | 0,3 | - |
| 3-metil-1-butanol | 91,2 | 162,7 | 48,3 | 10,9 | - |
| 3-metil-3-buteno-1-ol + 1-pentanol | 9,4 | 18,5 | 4,7 | 1 | - |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol + (Z)-2-penteno-1-ol | 17,4 | 34,4 | 9,1 | 1,2 | - |
| 1-octeno-3-ol | 3,1 | 3,5 | 1,7 | 0,1 | - |
| 1-octanol | 1,5 | 0,5 | 1,6 | 0,7 | - |
| álcool benzílico | 63,6 | 47,6 | 38,6 | 3,3 | - |
| 2-feniletanol | 89,3 | 34,0 | 68,0 | 12,6 | - |
| total | 295,2 | | 175,7 | | |
| Álcoois monoterpénicos | | | | | |
| linalol | 12,5 | 2,5 | 5,7 | 0,4 | + |
| citronelol | 1,5 | 0,5 | 1,6 | 0,3 | - |
| nerol | 1,6 | 1,3 | 1,7 | 0,2 | - |
| geraniol | 47,0 | 4,1 | 58,0 | 7,4 | + |
| total | 62,6 | | 67,0 | | |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | | | | | |
| α-tujona | 1,9 | 2 | 0,7 | 0,2 | - |
| óxido furânico de linalol, <i>trans</i> - | 0,8 | 0,7 | 0,4 | 0,1 | - |
| óxido furânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,8 | 0,8 | 0,6 | 0,2 | - |
| óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> - | 7,8 | 2,7 | 7,2 | 2,1 | - |
| óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,9 | 0,8 | 1,5 | 0,3 | - |
| 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol | 1,9 | 0,3 | 2,4 | 0,6 | + |
| 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol | 1,3 | 0,2 | 1,6 | 0,9 | - |
| 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol | -- | | 0,5 | 0,9 | - |
| (Z)-8-hidroxilinalol | 0,9 | 0,8 | 1,8 | 0,8 | + |
| ácido gerânico | 3,1 | 4,2 | 4,9 | 4,4 | - |
| total | 19,4 | | 21,6 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| 3-oxo-α-ionol | vest. | | -- | | - |
| 3-hidroxi-β-ionona | 1,6 | 1,1 | 2,9 | 0,4 | + |
| total | 1,6 | | 2,9 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | 0,2 | 0,2 | 0,9 | 0,1 | + |
| guaicol | 1,2 | 0,6 | 2,2 | 1 | + |
| <i>o</i> -cresol + fenol | 6,6 | 10,9 | 8,1 | 0,5 | - |
| <i>p</i> -cresol | 0,2 | 0,1 | 0,7 | 0 | + |
| <i>m</i> -cresol | 0,8 | 0,6 | 0,3 | 0,1 | + |
| eugenol | 3,5 | 0,4 | 3,4 | 0,8 | - |
| vanilina | 17,5 | 2,2 | 22,2 | 15,9 | - |
| vanilato de metilo | 1,1 | 0,9 | 1,9 | 0,9 | - |
| acetovanilona | 0,8 | 0,4 | 1,7 | 0,2 | + |
| zingerona | 0,4 | 0,2 | 0,5 | 0,4 | - |
| siringaldeído | 1,1 | 0,7 | 5,5 | 13,3 | - |

| | | | | | |
|---|---------------|-------|---------------|------|---|
| total | 33,4 | | 47,4 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido hexanóico | 23,5 | 2,0 | 29,0 | 3,7 | |
| ácido heptanóico | ? | | 0,9 | 0,4 | + |
| ácido (<i>E</i>)-2-hexenóico | 13,8 | 7,7 | 34,2 | 3,1 | + |
| ácido octanóico | 0,8 | 0,8 | 0,9 | 0,6 | - |
| ácido nonanóico | 1,8 | 0,2 | 1,7 | 0,4 | - |
| ácido decanóico | 1,0 | 1,4 | 3,9 | 3,7 | + |
| ácido dodecanóico | -- | | -- | | - |
| ácido hexadecanóico | 7,2 | 5,7 | 15,2 | 13,7 | - |
| total | 24,6 | | 85,8 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| octanal | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,0 | + |
| nonanal | 2,8 | 6,4 | 1,7 | 0,6 | - |
| 6-metil-5-hepteno-2-ona | 2,0 | 3,9 | 1,6 | 0,5 | - |
| benzaldeído | 5,9 | 12 | 1,6 | 0,6 | - |
| feniletanal | 142,5 | 124,6 | 123,5 | 3,2 | - |
| total | 153,6 | | 128,5 | | |
| Total | 6112,5 | | 2440,1 | | |
| Total menos Compostos em C₆ | 613,8 | | 528,9 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+,-, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

Os compostos em C₆ constituem, para todas as amostras, o grupo mais abundante. Eles representam 90 % do total da fracção livre nas amostras *Alvarinho* da EVAG e 78,3 % nas da DVF. Estes valores são comparáveis com os valores já publicados (Oliveira, 2000). Tal como foi referido no ponto 6.2.2, estes compostos, de aroma herbáceo, têm um limiar de percepção relativamente baixo, contribuindo significativamente para o aroma dos sumos de uva. Os dois compostos que maior concentração apresentam em todas as amostras são o hexanal e o (*E*)-2-hexenal, encontrando-se muito acima dos limiares de percepção, que são respectivamente, 4,5 µg/L e 17 µg/L (Fazzalari, 1978).

O segundo grupo mais abundante para as duas amostras é, de longe, o dos álcoois. Depois surgem os compostos carbonilados e os álcoois monoterpénicos. Os fenóis voláteis, os ácidos gordos voláteis e os óxidos e dióis monoterpénicos têm valores menos relevantes.

Pela a observação de Figura 10-1 verifica-se que o padrão de distribuição dos diferentes grupos é semelhante para cada amostra. Os compostos em C₆ não estão representados na figura, devido aos seus elevados teores que dificultariam a visualização dos outros grupos de compostos.

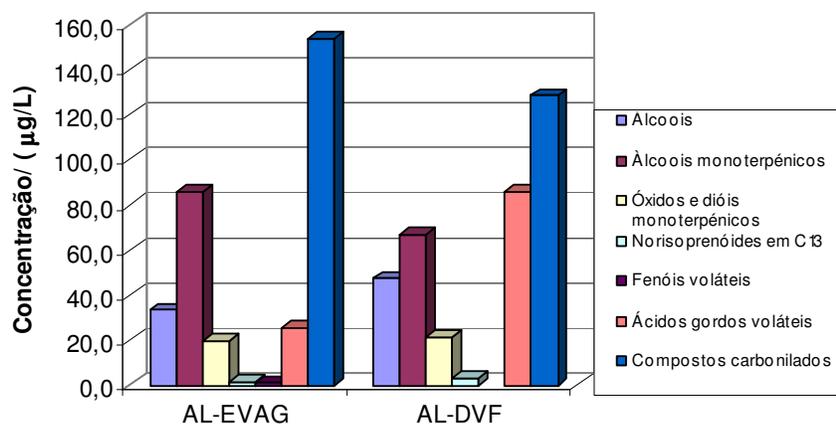


Figura 10-1 Teor dos compostos da fracção livre (excepto compostos em C₆) do aroma das uvas da casta *Alvarinho*.

Excluindo os compostos em C₆ as percentagens dos restantes grupos distribuem-se como assinalado na Tabela 10-3.

Tabela 10-3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C₆), nas duas amostras da variedade *Alvarinho*

| | AL-EVAG | AL-DVF |
|------------------------------------|---------|--------|
| Álcoois | 48,1 | 33,2 |
| Álcoois monoterpénicos | 10,5 | 12,7 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 3,1 | 4,1 |
| Norisoprenóides em C ₁₃ | 0,3 | 0,5 |
| Fenóis voláteis | 5,3 | 9,0 |
| Ácidos gordos voláteis | 7,6 | 16,2 |
| Compostos carbonilados | 25,0 | 24,3 |

Assim, os álcoois representam 48,1 % do total da concentração dos compostos voláteis para as amostras AL-EVAG e 33,2 % para dos AL-DVF. São de referir os teores consideráveis em álcool benzílico, 2-feniletanol e 3-metil-1-butanol, sendo o segundo mais abundante dos três. De qualquer modo o álcool benzílico e o 2-feniletanol estão abaixo dos seus limiares de percepção (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991) pelo que não têm qualquer impacto olfactivo.

Os compostos carbonilados representam 25 % dos compostos voláteis (amostra AL-EVAG) e 24,3 % respectivamente para as amostras AL-DVF. O feniletanal representa teores importantes (142,5 µg/L – AL-EVAG e 123,5 µg/L - AL-DVF), acima do seu limiar de percepção que é de 40 µg/L (Fazzalari, 1978).

Os álcoois monoterpénicos contribuem com 14 % para as amostras de Arcos de Valdevez e 12,7 % para as de Felgueiras. O geraniol é o composto mais abundante representando acerca de 61 % dos álcoois monoterpénicos. Os teores encontrados (47,0 µg/L – AL-EVAG e 58 µg/L – AL-DVF) estão acima do seu limiar de percepção que é cerca de 36 µg/L (Escudero et al., 2004). Todos os outros monoterpénios

apresentam teores bastante modestos. Os teores encontrados para o linalol (12,5 µg/L – AL-EVAG; 5,7 µg/L – AL-DVF) são da ordem dos encontrados por Diéguez *et al.* (2003) para uvas da casta Albariño. No entanto, estes autores encontraram teores inferiores para o geraniol.

As concentrações apresentadas para os grupos dos álcoois monoterpénicos, óxidos e dióis monoterpénicos e norisoprenóides em C₁₃ são comparáveis com já referidos por Araújo *et al.*, (2004) e por Oliveira (2000) para os compostos voláteis da fracção livre do aroma da casta *Alvarinho* da sub-região Lima.

Dos restantes grupos, os ácidos gordos voláteis contribuem com 7,8 % para AL-EVAG e 16,2 % para AL-DVF enquanto os fenóis voláteis apresentam um valor médio de 7,2 %. Apenas foram detectados dois norisoprenóides em C₁₃, um deles em concentrações vestigiais, o que está de acordo com o facto de que ocorrem quase exclusivamente na forma glicosilada (Razungles *et al.*, 1993).

O teste t-Student demonstra poucas diferenças entre os compostos voláteis das duas sub-regiões.

10.2.2 Agliconas da fracção glicosilada

Os extractos da fracção glicosilada das uvas *Alvarinho* permitiram a identificação e quantificação de 78 agliconas voláteis, compreendendo 4 compostos em C₆, 14 álcoois, 6 álcoois monoterpénicos, 14 óxidos e dióis monoterpénicos, 16 norisoprenóides em C₁₃, 18 fenóis voláteis, 3 ácidos gordos voláteis e 3 compostos carbonilados. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do índice de retenção com os de compostos de referência puros.

Na Tabela 10-4 apresenta-se a concentração média (n=3) e o intervalo de confiança (95 %) de cada aglicona para as duas amostras da variedade *Alvarinho*: AL-EVAG e AL-DVF. Todas as concentrações estão expressas como equivalente do 4-nonanol.

Aqui ao contrario do que sucede para o caso dos compostos de fracção livre, neste caso as amostras provenientes de Arcos de Valdevez apresentam uma menor concentração total de compostos do que as de Felgueiras.

Pela Figura 10-2 pode-se verificar que o padrão de distribuição dos diferentes compostos, para todas as amostras da fracção glicosilada, é semelhante em cada local.

Os grupos de compostos que apresentam maior concentração para todas as amostras são o dos óxidos e o dos dióis monoterpénicos e dos norisoprenóides em C₁₃, seguido pelos grupos dos álcoois e dos álcoois monoterpénicos. Os outros grupos de compostos aparecem com concentrações inferiores.

Tabela 10-4 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção ligada do aroma das uvas da casta *Alvarinho* e teste t-Student para a comparação das médias

| | AL-EVAG | | AL-DVF | | teste t |
|--|--------------|------|--------------|------|---------|
| | C/(µg/L) | ± | C/(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| (E)-2-hexenal | 1,1 | 1,4 | 0,7 | 0,4 | + |
| 1-hexanol | 4,0 | 4,9 | 7,2 | 4,0 | - |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 0,5 | - |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 0,7 | 0,8 | 1,5 | 0,5 | - |
| total | 6,3 | | 10,2 | | |
| Álcoois | | | | | |
| 1-butanol | 2,2 | 1,0 | 1,8 | 2,1 | - |
| 3-metil-1-butanol | 1,6 | 1,4 | 1,5 | 1,4 | - |
| 3-metil-3-buteno-1-ol + 1-pentanol | 1,9 | 1,7 | 2,1 | 1,6 | - |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol + (Z)-2-penteno-1-ol | 1,1 | 1,1 | 1,4 | 1,1 | - |
| 1-octeno-3-ol | 0,3 | 0,0 | 0,8 | 0,2 | - |
| 1-heptanol | 0,2 | 0,0 | 0,4 | 0,1 | - |
| 1-octanol | 0,5 | 0,1 | 1 | 0,1 | - |
| furfurool | 0,4 | 0,2 | -- | | + |
| 1-feniletanol | 0,4 | 0,3 | 1,0 | 0,6 | + |
| álcool benzílico | 31,9 | 26,4 | 55,1 | 34,6 | - |
| 2-feniletanol | 31,6 | 27,9 | 58,0 | 27,9 | + |
| total | 72,0 | | 123,2 | | |
| Álcoois monoterpénicos | | | | | |
| linalol | 19,5 | 12,5 | 58,4 | 10,4 | + |
| Ho-trienol | 0,5 | 0,5 | 1,1 | 0,6 | + |
| α-terpineol | 0,5 | 0,6 | 1,4 | 1,1 | + |
| citronelol | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | - |
| nerol | 1,5 | 1,0 | 2,2 | 0,8 | - |
| geraniol | 9,0 | 5,6 | 9,8 | 1,2 | - |
| total | 31,3 | | 73,1 | | |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | | | | | |
| geranial | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | - |
| óxido furânico de linalol, <i>trans</i> - | 5,0 | 0,1 | 21,7 | 8,5 | + |
| óxido furânico de linalol, <i>cis</i> - | 4,5 | 3,1 | 10,0 | 3,6 | + |
| óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> - | 3,8 | 3,2 | 12,7 | 5,1 | + |
| óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,5 | 0,5 | 2,8 | 1,4 | + |
| <i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol | 0,4 | 0,5 | 1,4 | 0,9 | + |
| 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol | 18,5 | 11,7 | 43,0 | 27,7 | + |
| 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol | 4,2 | 2,7 | 10,5 | 6,3 | + |
| hidrato de citronelol | ? | | 1,4 | 1,0 | - |
| 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol | 0,7 | 0,6 | 2,0 | 1,3 | + |
| (E)-8-hidroxilinalol | 7,8 | 3,5 | 19,1 | 8,7 | + |
| (Z)-8-hidroxilinalol | 45,3 | 30,8 | 119,1 | 59,1 | + |
| ácido gerânico | 4,6 | 2,3 | 10,4 | 10,0 | - |
| <i>p</i> -1-menteno-7,8-diol | -- | | <i>vest.</i> | | - |
| total | 95,4 | | 254,1 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| α-damascona | 1,5 | 1,0 | 2,5 | 0,6 | + |
| β-damascona | 8,0 | 5,6 | 14,5 | 0,2 | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I | 0,7 | 0,4 | 1,7 | 0,3 | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II + 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III | 2,0 | 1,5 | 6,2 | 3,3 | + |
| 3-hidroxi-β-damascona | 2,9 | 2,5 | 10,1 | 10,4 | - |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV | <i>vest.</i> | | <i>vest.</i> | | |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionona | 0,4 | 0,6 | 1,3 | 0,4 | + |
| megastigma-7-eno-3,9-diol | 2,2 | 2,0 | 5,8 | 1,7 | + |
| 3-oxo-α-ionol | 24,4 | 20,4 | 57,7 | 31,7 | + |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol | 0,6 | 0,9 | 5,1 | 3,0 | + |
| 4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol + 3-hidroxi-β-ionona(<i>vest.</i>) | 1,7 | 0,8 | 4,1 | 2,4 | + |
| 3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol | 19,6 | 24,6 | 26,3 | 23,7 | - |
| 3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol | 17,3 | 30,2 | 7,6 | 2,7 | - |
| vomifoliol | 6,1 | 5,0 | 20,8 | 30,1 | - |
| total | 87,4 | | 163,6 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | 0,5 | 0,5 | 4,4 | 3,9 | + |

| | | | | | |
|---------------------------------|--------------|------|--------------|-------|---|
| guaicol | 0,2 | 0,4 | -- | - | |
| <i>o</i> -cresol + fenol | 0,7 | 0,7 | 2,3 | 1,0 | + |
| <i>p</i> -cresol | 0,2 | 0,4 | 0,7 | 0,9 | - |
| <i>m</i> -cresol | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | - |
| eugenol | 2,0 | 1,2 | 4,4 | 3,0 | + |
| 4-vinilguaicol | ? | | 4,0 | 4,3 | + |
| 4-vinilfenol | -- | | 0,5 | 0,2 | + |
| vanilina | 0,6 | 0,4 | 3,2 | 3,2 | - |
| vanilato de metilo | 3,3 | 1,8 | 12,1 | 6,0 | + |
| acetovanilona | 8,3 | 13,9 | 19,7 | 38,6 | - |
| 3,4-dimetoxifenol | 0,6 | 0,4 | 1,7 | 1,5 | + |
| zingeroná | 0,8 | 0,9 | 3,0 | 0,7 | - |
| 2-(4'guaicil)-etanol | 1,1 | 0,5 | 1,5 | 3,6 | - |
| álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico | 0,9 | 0,1 | 44,4 | 106,1 | - |
| 2,5-dihidrobenzoato de metilo | 4,3 | 2,5 | 46,5 | 15,6 | + |
| 3,4,5-trimetoxifenol | 2,4 | 1,3 | 10,2 | 3,8 | + |
| total | 26,0 | | 158,8 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido acético | 0,2 | 0,4 | -- | - | |
| ácido hexanóico | 4,5 | 2,8 | 8,9 | 1,2 | + |
| ácido hexadecanóico | 3,6 | 2,7 | 45,5 | 51,4 | - |
| total | 8,3 | | 54,4 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| octanal | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | - |
| nonanal | 0,6 | 1,0 | 0,4 | 0,6 | - |
| benzaldeído | 0,3 | 0,2 | -- | | + |
| total | 1,0 | | 0,5 | | |
| Total | 327,6 | | 837,9 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+,-, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

Os óxidos e dióis monoterpénicos, com cerca de 29,5% (29,1 - AL-EVAG; 30,3 – AL-DVF) são o grupo dos compostos mais abundantes. Os teores deste grupo da fracção glicosilada são bastante superiores aos de fracção livre.

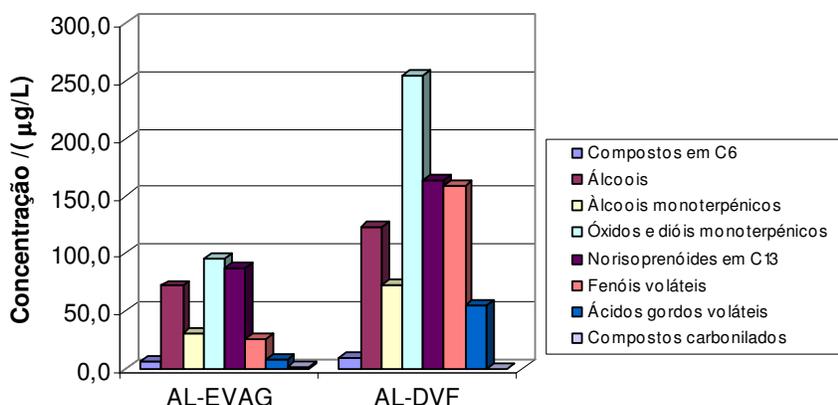


Figura 10-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta *Alvarinho*.

Além dos compostos comuns às duas fracções serem mais abundantes, outros foram identificados apenas na fracção glicosilada. São de referir os teores elevados de (*Z*)-8-hidroxilinalol na fracção glicosilada. Nenhum dos compostos deste grupo atinge o

seu limiar de percepção. Os teores de compostos monoterpénicos glicosilados totais para as amostras EVAG (126,7 µg/L – AL-EVAG) são inferiores aos publicados para outras castas brancas como *Roupeiro*, *Antão Vaz* e *Rabo de Ovelha* (Cabrita *et al.*, 2006), e superiores aos publicados para algumas variedades de *Vitis vinifera* não moscatel como a *Chardonnay* (Razungles *et al.*, 1993). No entanto os teores de compostos monoterpénicos glicosilados totais para as amostras DVF – 327,2 µg/L - são comparáveis aos publicados para as castas *Roupeiro* e *Rabo de Ovelha* (Cabrita *et al.*, 2006) e aos publicados por Oliveira (2000) para a casta *Alvarinho*.

Na Tabela 10-5 encontra-se a percentagem de cada grupo de compostos.

Tabela 10-5 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade *Alvarinho*

| | AL-EVAG | AL-DVF |
|------------------------------------|---------|--------|
| Compostos em C ₆ | 1,9 | 1,2 |
| Álcoois | 22,0 | 14,7 |
| Álcoois monoterpénicos | 9,5 | 8,7 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 29,2 | 30,4 |
| Norisoprenóides em C ₁₃ | 26,7 | 19,5 |
| Fenóis voláteis | 7,9 | 18,9 |
| Ácidos gordos voláteis | 2,5 | 6,5 |
| Compostos carbonilados | 0,3 | 0,1 |

Os teores encontrados para os norisoprenóides em C₁₃ (87,4 µg/L – AL-EVAG e 163,5 µg/L – AL-DVF) são comparáveis com aos referidos por Sefton *et al.* (1993) para a casta *Chardonnay*, variedade caracterizada por estes compostos. Também são comparáveis com os teores referidos para por Oliveira *et al.* (1999) a casta *Alvarinho*.

Os álcoois representam 22 % do total das agliconas voláteis para as amostras dos Arcos de Valdevez e 14,7 % para as de Felgueiras. Os compostos mais abundantes são o álcool benzílico e o 2-feniletanol, os dois álcoois com teores longe dos seus limiares de percepção que são de 900 mg/L e 7,5 mg/L a 200 mg/L (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991).

Os álcoois monoterpénicos representam acerca de 9,3 % do total dos compostos (9,5 % – AL-EVAG; 8,7 % – AL-DVF). Os teores encontrados para este grupo (31,3 µg/L – AL-EVAG; 73,1 µg/L – AL-DVF) são inferiores aos referidos por Oliveira *et al.* (2000) para a casta *Alvarinho*. Os agliconas deste grupo apresentam um padrão de distribuição diferente do da fracção livre do aroma das uvas desta casta. Aqui o composto mais abundante é o linalol (19,5 µg/L - AL-EVAG; 58,4 µg/L – AL-DVF) seguido pelo geraniol (9 µg/L – AL-EVAG; 9,8 µg/L – AL-DVF). Somente o linalol, no caso das amostras de Felgueiras, se encontra acima do seu limiar de

percepção, 25 µg/L (Escudero *et al.*, 2004). Os teores encontrados para o linalol e o geraniol são inferiores aos publicados por Diéguez *et al.* (2003).

Os fenóis voláteis são mais abundantes na fracção glicosilada, mas nenhum parece atingir o seu limiar de percepção.

As concentrações apresentadas para os grupos dos álcoois monoterpénicos, óxidos e dióis monoterpénicos são inferiores aos referidos por Araújo *et al.* (2004) para as agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas da casta *Alvarinho* da sub-região de Lima. No entanto, as concentrações dos norisoprenóides em C₁₃ são comparáveis às referidas pelos mesmos autores.

O teste t-Student demonstra diferenças, principalmente entre os compostos pertencentes aos grupos dos óxidos e dióis monoterpénicos e dos norisoprenóides em C₁₃.

11 Caracterização da Variedade *Arinto*

11.1 Características físico-químicas das uvas

Como foi referido no ponto 9.1.1 foram determinados, para cada vindima, o valor de pH, a acidez total, o teor em açúcares do sumo e o peso médio do bago. Aquando da preparação das amostras para extracção dos compostos voláteis, foi calculado o rendimento de obtenção do sumo, ou seja o número de mililitros de sumo clarificado por cada quilograma de uvas dilaceradas. Os valores encontrados estão registados na Tabela 11-1. Estes dados correspondem às uvas após descongelamento.

Tabela 11-1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras *Arinto*

| | AR-EVAG | AR-DVF |
|-----------------------------|---------|--------|
| pH | 3.69 | 3.36 |
| acidez total*/(g/L) | 4,95 | 6,15 |
| teor em açúcares/(g/L) | 225 | 222,5 |
| peso médio do bago**/g | 1,53 | 1,62 |
| rendimento em mosto/(mL/kg) | 758 | 754 |

*como ácido tartárico;**número de bagos pesados: 100

11.2 Caracterização em compostos voláteis

11.2.1 Fracção livre

A fracção livre dos extractos das uvas *Arinto* obtidos e analisados como descrito em 9.2.1, permitiu a identificação e quantificação de 56 compostos aromáticos entre os quais 7 compostos em C₆, 14 álcoois, 5 álcoois monoterpénicos, 5 óxidos e dióis monoterpénicos, 2 norisoprenóides em C₁₃, 11 fenóis voláteis, 7 ácidos gordos voláteis e 5 compostos carbonilados. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do índice de retenção com os das substâncias de referência puras.

Na Tabela 11-2 encontram-se os resultados obtidos para as amostras, com o valor médio da concentração (n=3) e respectivo intervalo de confiança (95 %) para todos os compostos, estando as concentrações expressas como equivalentes de 4-nonanol. A distribuição dos compostos pelos diferentes grupos foi realizada segundo as famílias químicas e pela importância destes no aroma.

Tabela 11-2 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta *Arinto* e teste t-Student para a comparação das médias

| | AR-EVAG | | AR-DVF | | teste t |
|--|---------------|-------|---------------|--------|---------|
| | C/(µg/L) | ± | C/(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| hexanal | 826,2 | 357,4 | 716,1 | 390,0 | - |
| (E)-2-hexenal | 2019,0 | 559,7 | 1508,1 | 1024,7 | - |
| 1-hexanol | 64,2 | 13,6 | 45 | 32,5 | - |
| (E)-3-hexeno-1-ol | 1,4 | 0,3 | 1,3 | 1,1 | - |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 4,5 | 1,4 | 7,6 | 5,1 | - |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 32,2 | 8,3 | 23,6 | 16,7 | - |
| (Z)-2-hexeno-1-ol | 1,2 | 0,5 | 2,1 | 4,1 | - |
| total | 2948,7 | | 2303,8 | | |
| Álcoois | | | | | |
| 1-butanol | 9,2 | 7,6 | -- | | + |
| 1-penteno-3-ol | 3,1 | 3,4 | 3 | 4,2 | - |
| 4-metil-2-pentanol | 2,6 | 2,3 | 6,2 | 8,4 | - |
| 3-metil-1-butanol | 59,1 | 28,6 | 88,1 | 88,2 | - |
| 3-metil-3-buteno-1-ol + 1-pentanol | 5,4 | 1,1 | 8,4 | 10,9 | - |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol + (Z)-2-penteno-1-ol | 0,9 | 0,3 | 0,6 | 1,1 | - |
| 1-octeno-3-ol | 1,2 | 0,4 | 2,0 | 1,1 | + |
| 1-octanol | 0,9 | 0,4 | 0,5 | 0,2 | + |
| álcool benzílico | 45,9 | 22,3 | 43,9 | 42,6 | - |
| 2-feniletanol | 44,5 | 7,4 | 48,5 | 27,9 | - |
| 2-fenoxietanol | 2,4 | 3,4 | -- | | |
| total | 175,2 | | 201,2 | | |
| Álcoois monoterpênicos | | | | | |
| linalol | 0,8 | 0,3 | 0,2 | 0 | + |
| α-terpineol | ? | | -- | | - |
| citronelol | 4,3 | 1,1 | 7,1 | 2,5 | + |
| nerol | 1,2 | 0,6 | 2,8 | 1 | + |
| geraniol | 56,2 | 6,8 | 82,9 | 38,1 | + |
| total | 62,5 | | 93 | | |
| Oxidos e dióis monoterpênicos | | | | | |
| α-tujona | 1,5 | 0,3 | -- | | + |
| óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> - <i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol | 0,4 | 0,4 | -- | | + |
| <i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol | 2,6 | 1,3 | -- | | + |
| 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol | 0,3 | 0,1 | 0,8 | 0,4 | + |
| ácido gerânico | 5,2 | 0,2 | 21,7 | 27,2 | - |
| total | 10 | | 22,5 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| 3-hidroxi-β-ionona | 2,5 | 1 | 3,1 | 0,6 | - |
| 3-hidroxi-5,6-epoxi-β-ionona | -- | | 7,1 | 1,9 | + |
| total | 2,5 | | 10,2 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | 0,1 | 0,0 | -- | | + |
| guaicol | -- | | 2,2 | 1,1 | + |
| <i>o</i> -cresol + fenol | 4,5 | 3,3 | 9,5 | 4,8 | + |
| <i>m</i> -cresol | -- | | 0,5 | 0,4 | + |
| eugenol | 1,1 | 0,5 | 1,3 | 0,9 | - |
| vanilina | 14,6 | 5,3 | 12,6 | 13,9 | - |
| vanilato de metilo | -- | | 0,1 | 0,3 | - |
| acetovanilona | 0,5 | 0,7 | 1,1 | 1,4 | - |
| 2-(4'guaicil)-etanol | 0,6 | 0,3 | 2,2 | 6,2 | - |
| siringaldeido | 4,5 | 5,2 | ? | | - |
| total | 25,9 | | 29,6 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido hexanóico | 26,4 | 5,0 | 41,1 | 19 | + |
| ácido heptanóico | -- | | 1 | 0,8 | + |
| ácido (E)-2-hexenóico | 26,6 | 17,8 | 59,9 | 60,3 | - |
| ácido octanóico | 1,1 | 0,6 | 1,5 | 1,0 | - |
| ácido nonanóico | 2,1 | 1,1 | 2,6 | 1,8 | - |
| ácido decanóico | 0,4 | 0,2 | -- | | + |
| ácido hexadecanóico | 5,9 | 8,2 | 31,2 | 46,5 | - |
| total | 62,5 | | 137,4 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| | | | | | + |

| | | | | | |
|---|---------------|------|---------------|------|---|
| octanal | -- | | 0,2 | 0,1 | |
| nonanal | 0,9 | 1,4 | 1,8 | 1,3 | - |
| 6-metil-5-hepteno-2-ona | 1 | 0,3 | 1,8 | 1,1 | + |
| benzaldeído | 5,5 | 1,7 | 2,7 | 2,4 | + |
| feniletanal | 58 | 24,8 | 55,9 | 69,3 | - |
| total | 65,4 | | 62,4 | | |
| Total | 3352,7 | | 2860,2 | | |
| Total – Compostos em C₆ | 404,0 | | 556,4 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+,-, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

As amostras provenientes de Felgueiras apresentam, em regra, uma menor concentração total de compostos da fracção livre do que as de Arcos de Valdevez.

Excluindo os compostos em C₆ as percentagens dos restantes grupos distribuem-se como assinalado na Tabela 11-3.

Tabela 11–3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C₆), nas duas amostras da variedade *Arinto*

| | AR-EVAG | AR-DVF |
|------------------------------------|---------|--------|
| Álcoois | 43,4 | 36,2 |
| Álcoois monoterpénicos | 15,5 | 16,7 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 2,5 | 4,1 |
| Norisoprenóides em C ₁₃ | 0,6 | 1,8 |
| Fenóis voláteis | 6,4 | 5,3 |
| Ácidos gordos voláteis | 15,5 | 24,7 |
| Compostos carbonilados | 16,2 | 11,2 |

Os compostos em C₆ constituem, para todas as amostras, o grupo mais abundante. Eles representam 87,9 % do total da fracção livre nas amostras *Arinto* da EVAG e 80,5 % nas da DVF. Tal como foi referido no ponto 6.2.2, estes compostos, de aroma herbáceo têm um limiar de percepção relativamente baixo, contribuindo significativamente para o aroma dos sumos de uva. Os dois compostos que maiores concentrações apresentam em todas as amostras são o hexanal (826,2 µg/L – AR-EVAG; 716,1 µg/L – AR-DVF) e o (*E*)-2-hexenal (2019 µg/L – AR-EVAG; 1508,1 µg/L – AR-DVF), encontrando-se muito acima dos limiares de percepção, que são respectivamente, 4,5 µg/L e 17 µg/L (Fazzalari, 1978). O 1-hexanol também apresenta valores elevados (64,2 µg/L – AR-EVAG; 45 µg/L – AR-DVF), mas estes encontram-se abaixo do seu limiar de percepção, 8 000 µg/L (Escudero *et al.*, 2004).

Observando a Figura 11-1 verifica-se que o padrão de distribuição dos diferentes grupos é semelhante para cada amostra. Os compostos em C₆ não estão representados na figura, devido aos seus elevados teores que dificultariam a visualização dos outros grupos de compostos.

O segundo grupo mais abundante é dos álcoois, seguido pelo dos ácidos gordos voláteis e dos álcoois monoterpénicos. Os valores mais importantes para o grupo dos álcoois são representados pelo 3-metil-1-butanol (59,1 µg/L – AR-EVAG; 88,1 µg/L – AR-DVF), o álcool benzílico (45,9 µg/L – AR-EVAG; 43,9 µg/L – AR-DVF) e o 2-feniletanol (44,5 µg/L – AR-EVAG; 48,5 µg/L – AR-DVF). Estes três álcoois, bem como todos os restantes, estão abaixo dos seus limiares de percepção (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991).

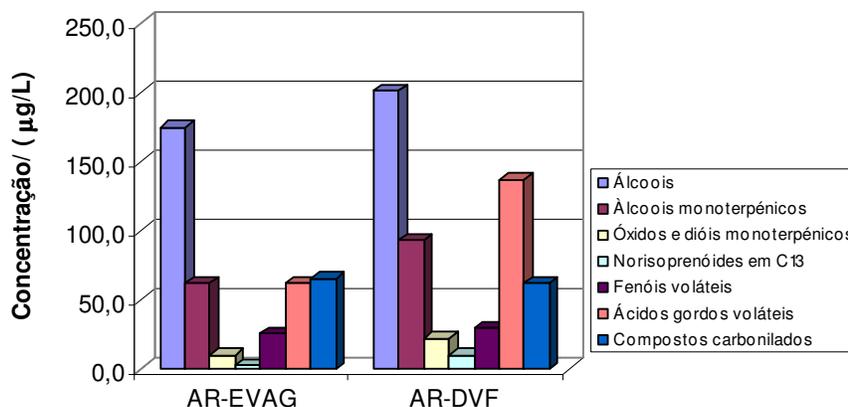


Figura 11-1 Teores dos compostos da fracção livre do aroma (excepto compostos em C₆) das uvas da casta *Arinto*.

Os ácidos gordos voláteis com uma percentagem média de 20,1 % do total dos compostos, não têm qualquer impacto olfactivo, pois todos os compostos se encontram abaixo do seu limiar de percepção

Os álcoois monoterpénicos representam 15,5 % do total dos compostos na fracção livre nas amostras da EVAG e 16,7 % nas da DVF. O composto mais abundante é o geraniol (como no caso da casta *Avesso* e *Alvarinho*) com percentagens para o total de álcoois monoterpénicos de 89,9 % (amostras EVAG) e 89,1 % (amostras DVF), que estão acima do seu limiar de percepção que é cerca de 36 µg/L (Escudero *et al.*, 2004). Comparando com as castas *Alvarinho* e *Avesso*, a casta *Arinto* apresenta teores mais elevados de citronelol (4,3 µg/L – AR-EVAG; 7,1 µg/L – AR-DVF).

Os óxidos e dióis monoterpénicos apresentam teores modestos, excepto o ácido gerânico (5,2 µg/L – AR-EVAG; 21,7 µg/L – AR-DVF).

Apenas foram identificados dois norisoprenóides, o que está de acordo com o esperado já que estes compostos estão presentes na uva maioritariamente na forma glicosilada (Razungles *et al.*, 1993).

O feniletanal é composto mais abundante no grupo dos compostos carbonilados (58 µg/L – AR-EVAG; 55,9 µg/L – AR-DVF) e encontra-se acima do seu limiar de percepção que é de 40 µg/L (Fazzalari, 1978).

O teste t-Student demonstra poucas diferenças entre as amostras das duas sub-regiões.

11.2.2 Agliconas da fracção glicosilada

Os extractos da fracção glicosilada das uvas *Arinto* permitiram a identificação e quantificação de 72 agliconas voláteis, compreendendo 5 compostos em C₆, 13 álcoois, 5 álcoois monoterpénicos, 11 óxidos e dióis monoterpénicos, 16 norisoprenóides em C₁₃, 17 fenóis voláteis, 3 ácidos gordos voláteis e 2 compostos carbonilados. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do índice de retenção com os de compostos de referência puros.

Na Tabela 11-4 apresenta-se a concentração média (n=3) e o intervalo de confiança (95 %) de cada aglicona para as duas amostras da variedade *Arinto*: AR-EVAG e AR-DVF, todos os teores estão expressos como equivalentes de 4-nonanol.

O grupo mais abundante do total dos compostos para a fracção glicosilada de casta *Arinto* é o dos álcoois. Mesmo assim não ultrapassa a percentagem deste grupo na fracção livre, pois o 3-metil-1-butanol apresenta teores muito menores: 2,6 µg /L – AR-EVAG; vestígios – AR-DVF. Como na fracção livre aqui também os valores mais importantes para o grupo são o álcool benzílico (43,3 µg /L – AR-EVAG; 19,8 µg/L – AR-DVF) e o 2-feniletanol (43,5 µg/L – AR-EVAG; 21,2 µg/L – AR-DVF). Estes dois álcoois, bem como todos os restantes, estão abaixo dos seus limiares de percepção (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991) pelo que não devera ter impacto olfactivo importante. Nota-se uma diferença nos teores destes dois álcoois nas amostras da DVF da fracção livre para a fracção glicosilada, enquanto nas amostras da EVAG os teores são comparáveis.

Pela Figura 11-2 pode-se verificar que o padrão de distribuição dos diferentes compostos, para todas as amostras da fracção glicosilada, é semelhante em cada local. O grupo que apresenta percentagem maior do total de compostos é o dos álcoois, seguido pelos fenóis voláteis, pelos norisoprenóides em C₁₃ e pelos óxidos e dióis monoterpénicos.

Na Tabela 11-5 encontra-se a percentagem de cada grupo de compostos.

Tabela 11-4 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade *Arinto*

| | AR-EVAG | AR-DVF |
|------------------------------------|---------|--------|
| Compostos em C ₆ | 3,3 | 1,6 |
| Álcoois | 25,7 | 27,9 |
| Álcoois monoterpénicos | 7,8 | 10,8 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 15,2 | 14,4 |
| Norisoprenóides em C ₁₃ | 15,8 | 17,0 |
| Fenóis voláteis | 26,8 | 15,0 |
| Ácidos gordos voláteis | 5,2 | 12,8 |
| Compostos carbonilados | 0,3 | 0,5 |

Tabela 11-5 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração ligada do aroma das uvas da casta *Arinto* e teste t-Student para a comparação das médias

| | AR-EVAG | | AR-DVF | | teste t |
|--|--------------|------|-------------|------|---------|
| | C(µg/L) | ± | C(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| (E)-2-hexenal | 1,9 | 4,2 | vest. | | - |
| 1-hexanol | 9,8 | 6,1 | 2,1 | 0,7 | + |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 1,1 | 0,7 | 0,3 | 0,1 | + |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 0,8 | 0,9 | -- | | - |
| (Z)-2-hexeno-1-ol | vest. | | -- | | - |
| total | 13,7 | | 2,4 | | |
| Álcoois | | | | | |
| 1-butanol | 10,3 | 8,0 | vest. | | + |
| 3-metil-1-butanol | 2,6 | 1,8 | vest. | | + |
| 3-metil-3-buteno-1-ol + 1-pentanol | 3,9 | 1,6 | 1,0 | 0,6 | + |
| 3-metil-2-buteno-1-ol+2-heptanol+(Z)-2-penteno-1-ol | 1,2 | 0,4 | -- | | + |
| 1-octeno-3-ol | 0,5 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | - |
| 1-heptanol | 0,6 | 0,3 | 0,8 | 1,9 | - |
| 1-octanol | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,1 | - |
| furfural | 0,3 | 0,1 | -- | | + |
| álcool benzílico | 43,7 | 8,3 | 19,8 | 9,7 | + |
| 2-feniletanol | 43,5 | 13,8 | 21,2 | 10,4 | + |
| total | 107,1 | | 43,4 | | |
| Álcoois monoterpênicos | | | | | |
| linalol | 17,5 | 13,0 | 2,5 | 1,3 | + |
| α-terpineol | 0,6 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | - |
| citronelol | 0,7 | 0,6 | 0,8 | 0,4 | - |
| nerol | 3,3 | 0,5 | 1,6 | 0,9 | + |
| geraniol | 10,5 | 1,9 | 11,5 | 10,4 | - |
| total | 32,5 | | 16,8 | | |
| Óxidos e dióis monoterpênicos | | | | | |
| geranial | 0,2 | 0,3 | -- | | - |
| óxido furânico de linalol, <i>trans</i> - | 1,2 | 0,6 | 0,7 | 0,4 | + |
| óxido furânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,8 | 0,5 | 0,9 | 0,8 | - |
| óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> - | 0,4 | 0,1 | -- | | + |
| óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,2 | 0,2 | -- | | + |
| <i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol | 0,5 | 0,7 | -- | | - |
| 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol | 2,4 | 0,9 | -- | | + |
| 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol | 4,0 | 1,5 | 1,5 | 1,9 | + |
| (E)-8-hidroxilinalol | 3,1 | 1,0 | ? | | - |
| (Z)-8-hidroxilinalol | 40,4 | 16,5 | 11,2 | 16,4 | + |
| ácido gerânico | 10,3 | 9,8 | 8,2 | 6,2 | - |
| total | 63,5 | | 22,5 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| α-damascona | 2,4 | 1,9 | 1,5 | 0,9 | - |
| β-damascona | 12,8 | 11,0 | 7,5 | 5,2 | - |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I | 1,6 | 1,5 | -- | | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II+3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III | 4,6 | 2,4 | 1,1 | 1,8 | + |
| 3-hidroxi-β-damascona | 6,7 | 5,1 | 3,3 | 2,8 | - |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV | vest. | | -- | | - |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionona | 1,1 | 0,7 | 2,5 | 2,1 | - |
| megastigma-7-eno-3,9-diol | 5,5 | 2,6 | 2,2 | 2,0 | + |
| 3-oxo-α-ionol | 10,7 | 10,2 | ? | | + |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol | 2,7 | 2,6 | 2,6 | 2,9 | - |
| 4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol+ 3-hidroxi-β-ionona(vest.) | 2,8 | 1,1 | 1,7 | 1,6 | - |
| 3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol | 4,7 | 5,2 | 2,6 | 7,1 | - |
| 3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol | 2,2 | 2,0 | 1,9 | 2,1 | - |
| vomifoliol | 8,4 | 1,2 | -- | | + |
| total | 66,1 | | 26,5 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,3 | + |
| guaicol | 0,3 | 0,3 | 0,7 | 0,7 | - |
| <i>o</i> -cresol + fenol | 1,2 | 0,6 | 2,2 | 0,8 | + |
| <i>p</i> -cresol | 0,5 | 0,1 | 1,0 | 0,7 | + |
| <i>m</i> -cresol | 0,6 | 0,1 | 0,3 | 0,4 | + |
| eugenol | 5,7 | 3,7 | 5,6 | 3,7 | - |
| 4-vinilguaicol | 14,1 | 4,3 | -- | | + |

| | | | | | |
|---------------------------------|--------------|------|--------------|------|---|
| vanilina | 1,9 | 1,0 | 3,6 | 1,2 | + |
| vanilato de metilo | 0,6 | 0,4 | 2,6 | 0,9 | + |
| acetovanilona | 7,5 | 7,7 | ? | | - |
| 3,4-dimetoxifenol | 1,1 | 1,9 | 1,2 | 0,9 | - |
| zingeron | 0,9 | 0,6 | -- | | + |
| 2-(4'guaicil)-etanol | 3,5 | 0,7 | -- | | + |
| álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico | 41,4 | 2,9 | 6,1 | 16,7 | + |
| 2,5-dihidrobenzoato de metilo | 25,9 | 16,5 | -- | | + |
| 3,4,5-trimetoxifenol | 6,3 | 3,4 | -- | | + |
| total | 111,9 | | 23,3 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido acetico | 1,7 | 2,0 | -- | | - |
| ácido hexanóico | 8,4 | 7,9 | 0,6 | 0,9 | - |
| ácido hexadecanóico | 11,5 | 18,4 | 19,3 | 35,6 | - |
| total | 21,6 | | 19,9 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| nonanal | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | - |
| benzaldeído | 0,3 | 0,4 | -- | | - |
| total | 1,1 | | 0,8 | | |
| Total | 417,5 | | 155,7 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+, -, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

Tal como para os compostos de fracção livre, as amostras provenientes de Felgueiras apresentam uma menor concentração total do que as de Arcos de Valdevez.

Os compostos que constituem o grupo dos fenóis voláteis das amostras EVAG têm teores muito maiores do que as da DVF. Um exemplo notável é o do álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico com teores 41,4 µg/L para as amostras AR-EVAG e 6,1 µg/L para as amostras AR-DVF.

Os norisoprenóides em C₁₃ apresentam 15,8 % do total da fracção glicosilada nas amostras *Arinto* EVAG e 17 % nas da DVF. O componente mais abundante é a β-damascona (12,8 µg/L – AR-EVAG; 7,5 µg/L – AR-DVF). O total dos teores encontrados para o grupo dos norisoprenóides em C₁₃ é muito menor do que o referido por Cabrita *et al.* (2006) para a polpa da casta *Arinto*.

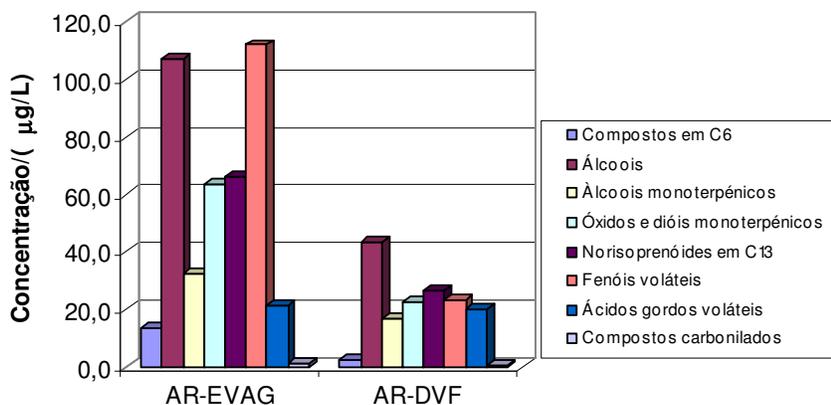


Figura 11-2 Teores dos agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta *Arinto*.

O linalol (amostras da EVAG) apresenta concentrações perto do seu limiar de percepção, que é de 25 µg/L (Escudero *et al.*, 2004).

O teste t-Student demonstra algumas diferenças entre as amostras dos dois locais.

12 Caracterização da Variedade *Avesso*

12.1 Características físico-químicas das uvas

Tal como referido no ponto 9.1.1 foram determinados, para cada vindima, o valor de pH, a acidez total, o teor em açúcares do sumo e o peso médio do bago. Aquando da preparação das amostras para extracção dos compostos voláteis, foi calculado o rendimento de obtenção do sumo, ou seja o número de mililitros de sumo clarificado por cada quilograma de uvas dilaceradas. Os valores encontrados estão registados na Tabela 12-1. Estes dados correspondem às uvas após descongelamento.

Tabela 12-1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras *Avesso*

| | AV-EVAG | AV-DVF |
|-----------------------------|---------|--------|
| pH | 3.50 | 3.33 |
| acidez total*/(g/L) | 6,79 | 7,28 |
| teor em açúcares/(g/L) | 220 | 205 |
| peso médio do bago**/g | 1,85 | 2,00 |
| rendimento em mosto/(mL/kg) | 760,2 | 768 |

*como ácido tartárico;**número de bagos pesados: 100

12.2 Caracterização em compostos voláteis

12.2.1 Fracção livre

Como descrito no ponto 9.2.1 foram analisados os extractos da fracção livre das uvas de casta *Avesso*. No total foram identificados e quantificados 52 compostos voláteis entre os quais 7 compostos em C₆, 13 álcoois, 5 álcoois monoterpénicos, 4 óxidos e dióis monoterpénicos, 4 norisoprenóides em C₁₃, 8 fenóis voláteis, 6 ácidos gordos voláteis e 5 compostos carbonilados. A distribuição dos compostos pelos diferentes grupos foi realizada segundo as famílias químicas e pela importância destes no aroma.

Na Tabela 12-2 encontram-se os resultados obtidos para as amostras, com o valor médio da concentração (n=3) e respectivo intervalo de confiança (95%) para todos os compostos, estando as concentrações expressas como equivalente do 4-nonanol.

Tabela 12-2 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta *Avesso* e teste t-Student para a comparação das médias

| | AVEVAG | | AVDVF | | teste t |
|---|---------------|-------|---------------|-------|------------|
| | C(µg/L) | ± | C(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| hexanal | 444,3 | 197 | 248,0 | 107,0 | + |
| (E)-2-hexenal | 1529,8 | 428,5 | 939,7 | 491,6 | + |
| 1-hexanol | 99 | 24,4 | 89,6 | 57,8 | - |
| (E)-3-hexeno-1-ol | 9,4 | 3,2 | 2,6 | 2,5 | + |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 76,4 | 17,3 | 93,0 | 78,4 | - |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 216,8 | 75,1 | 167,4 | 123,8 | - |
| (Z)-2-hexeno-1-ol | -- | | 3,7 | 3,2 | + |
| total | 2375,7 | | 1544,0 | | |
| Álcoois | | | | | |
| 1-penteno-3-ol | 4,9 | 2,2 | 1,5 | 2,5 | + |
| 4-metil-2-pentanol | 10,5 | 2,4 | 2,9 | 4,0 | + |
| 3-metil-1-butanol | -- | | 19,7 | 18,4 | + |
| 3-metil-3-buteno-1-ol + 1-pentanol | 14,5 | 6,5 | 2,6 | 3,2 | + |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol + (Z)-2-penteno-1-ol | 2,3 | 0,8 | 6,9 | 8,9 | - |
| 1-octeno-3-ol | -- | | 0,9 | 0,3 | + |
| 1-octanol | 1,2 | 1,9 | 0,8 | 0,6 | - |
| álcool benzílico | 47,9 | 34,6 | 21,4 | 23,3 | + |
| 2-feniletanol | 34,1 | 5,5 | 26,8 | 19,8 | - |
| 2-fenoxietanol | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,6 | - |
| total | 115,8 | | 83,9 | | |
| Álcoois monoterpénicos | | | | | |
| linalol | vest. | | -- | | - |
| α-terpineol | 0,8 | 0,1 | 0,9 | 0,7 | - |
| citronelol | -- | | 1,6 | 0,3 | + |
| nerol | 0,2 | 0,2 | 0,7 | 0,2 | + |
| geraniol | 13,4 | 3,8 | 23,4 | 11,1 | + |
| total | 14,4 | | 26,6 | | |
| Oxidos e dióis monoterpénicos | | | | | |
| α-tujona | 1,9 | 0,9 | 1,1 | 0,7 | + |
| exo-2-hidroxi-1,8-cineol | 1,6 | 1,9 | 0,9 | 0,6 | + |
| (Z)-8-hidroxilinalol | vest. | | -- | | - |
| ácido gerânico | -- | | 0,4 | 0,4 | + |
| total | 3,5 | | 2,4 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| β-ionona | 0,1 | 0,1 | -- | | + |
| 3-oxo-α-ionol | 0,2 | 0,4 | ? | | - |
| 3-hidroxi-β-ionona | -- | | 0,9 | 0,3 | + |
| 3-hidroxi-5,6-epoxi-β-ionona | -- | | 2,1 | 1,6 | + |
| total | 0,3 | | 3 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | 0,3 | 0 | 0,1 | 0 | + |
| o-cresol + fenol | 1,4 | 1,2 | 4,2 | 3,3 | + |
| p-cresol | -- | | 0,1 | 0 | + |
| eugenol | -- | | 0,9 | 0,6 | + |
| vanilina | 4 | 0,5 | 5,5 | 4,3 | - |
| acetovanilona | 0,3 | 0,1 | ? | | + |
| siringaldeído | 0,7 | 0,5 | 11,8 | 26,3 | - |
| total | 6,7 | | 22,6 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido acetico | -- | | ? | | - |
| ácido hexanóico | 26,9 | 7,6 | 46,8 | 22,1 | + |
| ácido (E)-2-hexenóico | 16,7 | 26,9 | 53,9 | 31,2 | + |
| ácido octanóico | 1,2 | 1 | 2,4 | 0,8 | + |
| ácido nonanóico | 2,3 | 3,9 | 1,8 | 1,2 | - |
| ácido hexadecanóico | 2,8 | 3 | 25,6 | 18,1 | + |
| total | 49,9 | | 130,5 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| octanal | -- | | 0,1 | 0,1 | + |
| nonanal | 1,2 | 0,5 | 1,1 | 0,9 | - |
| 6-metil-5-hepteno-2-ona | 1,1 | 0,7 | 1 | 0,5 | - |
| benzaldeído | 2,1 | 1,1 | 0,8 | 0,6 | + |

| | | | | | |
|---|---------------|------|---------------|-----|---|
| feniletanal | 16,9 | 10,3 | 11,2 | 4,7 | - |
| total | 21,3 | | 14,2 | | |
| Total | 2587,6 | | 1827,2 | | |
| Total – Compostos em C₆ | 211,9 | | 283,2 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+, -, teste t- Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

As amostras provenientes de Felgueiras apresentam uma concentração total de compostos da fracção livre comparável com as de Arcos de Valdevez.

Os compostos em C₆ constituem para todas as amostras, o grupo mais abundante. Eles representam 91,8 % do total da fracção livre nas amostras *Avesso* de EVAG e 84,5 % nas de DVF. Tal como foi referido no ponto 6.2.2, estes compostos, de aroma herbáceo, têm um limiar de percepção relativamente baixo, contribuindo significativamente para o aroma dos sumos de uva. Os dois compostos que maior concentração apresentam em todas as amostras são o hexanal e o (*E*)-2-hexenal, encontrando-se muito acima dos limiares de percepção, que são respectivamente, 4,5 µg/L e 17 µg/L (Fazzalari, 1978). O (*E*)-2-hexeno-1-ol também apresenta teores importantes: 216,8 µg/L para as amostras da EVAG e 167,4 µg/L para as amostras da DVF, mesmo assim não atinge o seu limiar de percepção de 6700 µg/L (Fazzalari, 1978).

O segundo maior grupo de compostos para todas as amostras é constituído pelos álcoois seguido dos ácidos gordos voláteis e dos álcoois monoterpénicos.

Observando a Figura 12-1 verifica-se que o padrão de distribuição dos diferentes grupos é semelhante para cada amostra. Os compostos em C₆ não estão representados na figura, devido aos seus elevados teores que dificultariam a visualização dos outros grupos de compostos.

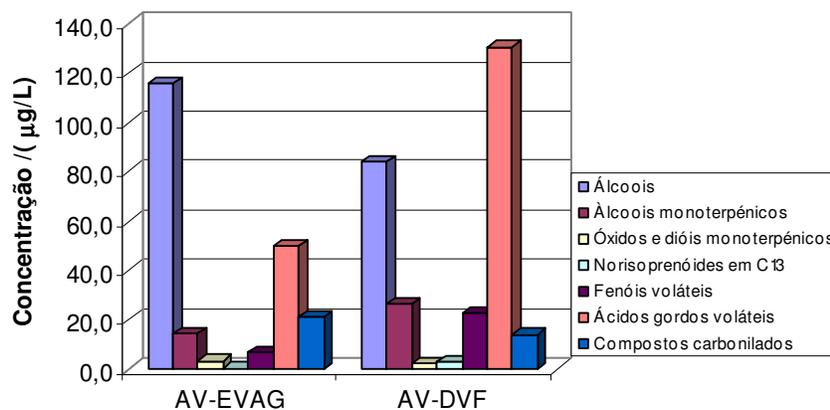


Figura 12-1 Teores dos compostos da fracção livre do aroma (excepto compostos em C₆) das uvas da casta *Avesso*.

Excluindo os compostos em C_6 , as percentagens dos restantes grupos distribuem-se como assinalado na Tabela 12-3.

Como no caso das amostras da variedade *Alvarinho*, para a casta *Avesso* os álcoois representam o segundo maior grupo dos compostos. Assim os álcoois apresentam 54,6 % do total da concentração dos compostos aromáticos para as amostras AV-EVAG e 29,6 % para dos AV-DVF. São de referir os teores consideráveis em álcool benzílico e em 2-feniletanol, sendo o primeiro mais abundante dos dois. De qualquer modo, estes dois álcoois, bem como todos os restantes, estão abaixo dos seus limiares de percepção (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991) pelo que não devera ter impacto olfactivo importante.

O grupo dos ácidos gordos voláteis representa 23,6 % do total dos compostos para as amostras AV-EVAG e 46,1 % para as de AV-DVF. Os compostos mais abundantes são o ácido (*E*)-2-hexenóico (16,7 $\mu\text{g/L}$ – AV-EVAG; 53,9 $\mu\text{g/L}$ – AV-DVF) e o ácido hexanóico (36,9 $\mu\text{g/L}$ – AV-EVAG; 46,8 $\mu\text{g/L}$ – AV-DVF). Todos os componentes deste grupo se encontram abaixo dos seus limiares de percepção.

Tabela 12–3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C_6), nas duas amostras da variedade *Avesso*

| | AV-EVAG | AV-DVF |
|-------------------------------|---------|--------|
| Álcoois | 54,6 | 29,6 |
| Álcoois monoterpénicos | 6,7 | 9,4 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 1,7 | 0,8 |
| Norisoprenóides em C_{13} | 0,1 | 1,1 |
| Fenóis voláteis | 3,2 | 8,0 |
| Ácidos gordos voláteis | 23,6 | 46,1 |
| Compostos carbonilados | 10,1 | 5,0 |

Os álcoois monoterpénicos correspondem a 6,8 % do total dos compostos aromáticos para as amostras EVAG e 9,4 % para as de DVF. O componente com teores mais altos é o geraniol (13,4 $\mu\text{g/L}$ - AV-EVAG; 23,4 $\mu\text{g/L}$ – AV-DVF). Estes teores representam quase 100 % do valor total para o grupo dos monoterpénos, o geraniol encontra-se perto do seu limiar de percepção que é de 36 $\mu\text{g/L}$ (Escudero *et al.*, 2004).

Para os compostos carbonilados (10,1 % – AVEVAG; 5 % – AVDVF) é importante referir o elevado teor de feniletanal (16,9 $\mu\text{g/L}$ – AVEVAG; 11,2 $\mu\text{g/L}$ – AVDVF) que está perto do seu limiar de percepção: 40 $\mu\text{g/L}$ (Fazzalari; 1978).

Os restantes grupos têm teores totais dos compostos muito baixos e nenhum deles atinge o seu limiar de percepção.

O teste t-Student demonstra algumas diferenças entre as amostras da EVAG e da DVF.

12.2.2 Agliconas da fracção glicosilada

No processo de análise dos extractos da fracção glicosilada das uvas de casta *Avesso*, foram identificados e quantificados no total 62 compostos entre os quais 4 compostos em C₆, 12 álcoois, 5 álcoois monoterpénicos, 10 óxidos e dióis monoterpénicos, 14 norisoprenóides em C₁₃, 12 fenóis voláteis, 3 ácidos gordos voláteis e 2 compostos carbonilados. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do tempo de retenção com os de substâncias de referência puras.

Na Tabela 12-4 encontram-se os resultados obtidos para as amostras, com o valor médio da concentração (n=3) e respectivo intervalo de confiança (95 %) para todos os compostos, estando as concentrações expressas como equivalente do 4-nonanol.

O grupo de compostos mais abundante na fracção glicosilada é o dos álcoois, seguido de muito perto pelo dos norisoprenóides em C₁₃; depois vem o grupo dos ácidos gordos voláteis e o dos fenóis voláteis.

Tabela 12-4 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95%) dos compostos voláteis da fracção ligada do aroma das uvas da casta *Avesso* e teste t-Student para a comparação das médias

| | AV-EVAG | | AV-DVF | | teste t |
|---|-------------|------|-------------|-----|---------|
| | C/(µg/L) | ± | C/(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| (E)-2-hexenal | 0,4 | 0,8 | 0,3 | 0,4 | + |
| 1-hexanol | 1,9 | 2,0 | 1,9 | 0,6 | - |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 0,8 | 0,7 | 1,0 | 0,5 | - |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 1,0 | 0,8 | 1,6 | 0,4 | - |
| total | 4,1 | | 4,8 | | |
| Álcoois | | | | | |
| 1-butanol | 1,8 | 2,5 | -- | | + |
| 3-metil-1-butanol | 1,1 | 1,1 | 0,4 | 0,2 | - |
| 3-metil-3-buten-1-ol + 1-pentanol | 1,6 | 1,7 | 0,7 | 0,6 | - |
| 3-metil-2-buten-1-ol + 2-heptanol | 1,0 | 1,1 | 0,7 | 0,6 | - |
| 1-octeno-3-ol | 0,1 | 0,1 | -- | | + |
| 1-heptanol | 0,1 | 0,1 | -- | | + |
| 1-octanol | 0,2 | 0,2 | 0,6 | 0,8 | - |
| furfural | 0,5 | 0,6 | -- | | + |
| álcool benzílico | 21,4 | 13,1 | 16,9 | 6,2 | - |
| 2-feniletanol | 15,4 | 16,5 | 14,3 | 2,4 | - |
| total | 43,3 | | 33,6 | | |
| Álcoois monoterpénicos | | | | | |
| linalol | -- | | 0,1 | 0,1 | + |
| α-terpineol | 0,4 | 0,5 | 1,8 | 0,9 | + |
| citronelol | 0,1 | 0,2 | 0,8 | 0,7 | + |
| nerol | 0,1 | 0,1 | 0,9 | 0,5 | + |
| geraniol | 1,6 | 0,2 | 4,9 | 2,3 | + |
| total | 2,3 | | 8,5 | | |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | | | | | |
| óxido furânico de linalol, <i>trans</i> - | 0,2 | 0,3 | -- | | - |
| óxido furânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,8 | 1,0 | 1,0 | 0,2 | - |
| óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> - | 0,5 | 0,1 | -- | | + |
| óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,1 | 0,1 | -- | | + |

| | | | | | |
|--|--------------|------|--------------|------|---|
| <i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol | 0,5 | 0,5 | 1,9 | 1,4 | + |
| 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol | 0,8 | 0,4 | -- | | + |
| (<i>E</i>)-8-hidroxiilinalol | 0,9 | 0,6 | -- | | + |
| (<i>Z</i>)-8-hidroxiilinalol | 2,1 | 1,8 | 2,9 | 2,3 | - |
| ácido gerânico | 0,7 | 1,2 | 1,1 | 0,9 | - |
| <i>p</i> -1-menteno-7,8-diol | 0,9 | 0,7 | 0,3 | 1,1 | - |
| total | 7,4 | | 7,2 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| α -damascona | 0,7 | 0,4 | 2,5 | 1,1 | + |
| β -damascona | 4,5 | 3,4 | 12,6 | 5,6 | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I | 0,7 | 1,2 | vest. | | - |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II+3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III | 2,8 | 2,1 | 2,1 | 2,3 | - |
| 3-hidroxi- β -damascona | 3,7 | 4,0 | 3,8 | 2,4 | - |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionona | 0,5 | 0,5 | 3,1 | 3,0 | - |
| megastigma-7-eno-3,9-diol | 1,7 | 1,7 | 1,2 | 0,3 | - |
| 3-oxo- α -ionol | 8,4 | 10,5 | ? | | - |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionol | 1,7 | 2,0 | 3,9 | 3,8 | - |
| 4-oxo-7,8-dihidro- β -ionol+ 3-hidroxi- β -ionona(vest.) | 1,2 | 1,7 | 3,5 | 2,4 | + |
| 3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol | 4,0 | 2,8 | 8,8 | 12,5 | - |
| 3-hidroxi-7,8-dehidro- β -ionol | 0,9 | 2,1 | -- | | - |
| total | 30,7 | | 41,5 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | 0,2 | 0,2 | -- | | + |
| <i>o</i> -cresol + fenol | 0,8 | 0,7 | 1,9 | 0,6 | + |
| <i>p</i> -cresol | -- | | vest. | | - |
| eugenol | -- | | 0,1 | 0,1 | + |
| 4-vinilguaiacol | 0,7 | 2,1 | 0,8 | 2,0 | - |
| 4-vinilfenol | 0,8 | 0,6 | -- | | + |
| vanilina | 0,5 | 1,6 | -- | | - |
| acetovanilona | 6,7 | 5,8 | ? | | + |
| 3,4-dimetoxifenol | 0,2 | 0,1 | -- | | + |
| zingerona | 0,7 | 0,6 | 1,6 | 0,5 | + |
| 2,5-dihidrobenzoato de metilo | 2,0 | 1,7 | -- | | + |
| total | 12,5 | | 4,4 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido hexanóico | 3,5 | 5,8 | 1,6 | 3,0 | - |
| ácido nonanóico | 0,7 | 0,6 | 0,2 | 0,2 | + |
| ácido hexadecanóico | 1,2 | 1,5 | 25,6 | 22,8 | + |
| total | 5,4 | | 27,4 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| nonanal | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | + |
| benzaldeído | 0,1 | 0,0 | -- | | + |
| total | 0,2 | | 0,3 | | |
| Total | 105,8 | | 127,6 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+,-, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

Como na fracção livre, as amostras provenientes de Felgueiras apresentam uma concentração total de compostos da fracção glicosilada quase igual aos de Arcos de Valdevez.

O grupo mais abundante, em termos percenturais do total das agliconas voláteis da fracção glicosilada da casta *Avesso*, é o dos álcoois. Tal como na fracção livre, também na fracção glicosilada o álcool benzílico (21,4 $\mu\text{g/L}$ – AV-EVAG; 16,9

$\mu\text{g/L}$ – AV-DVF) e o 2-feniletanol ($15,4 \mu\text{g/L}$ – AV-EVAG; $14,3 \mu\text{g/L}$ – AV-DVF) representam os maiores teores. Estes dois álcoois, bem como todos os restantes, estão abaixo dos seus limiares de percepção (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991) pelo que não têm impacto olfactivo importante.

Pela Figura 12-2 pode-se verificar que o padrão de distribuição dos diferentes compostos (excepto o grupo dos ácidos gordos voláteis), para todas as amostras, da fracção glicosilada é semelhante em cada local.

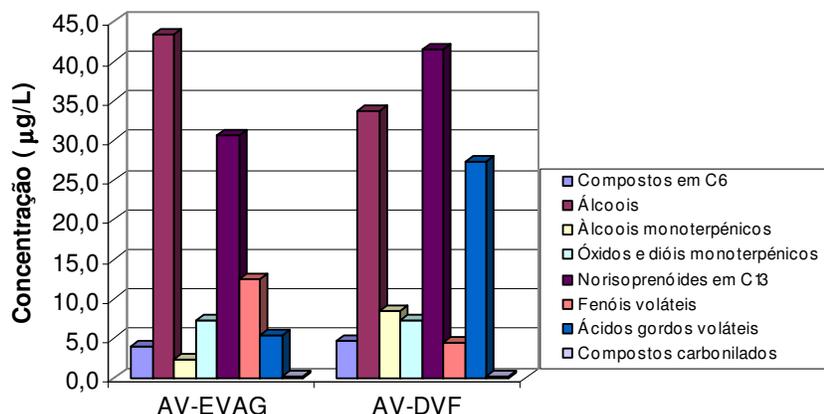


Figura 12-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta *Avesso*.

Na Tabela 12-5 encontra-se representada a percentagem de cada grupo de compostos.

Tabela 12-5 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade *Avesso*

| | AV-EVAG | AV-DVF |
|------------------------------------|---------|--------|
| Compostos em C ₆ | 3,8 | 3,7 |
| Álcoois | 40,9 | 26,4 |
| Álcoois monoterpénicos | 2,1 | 6,7 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 7,0 | 5,6 |
| Norisoprenóides em C ₁₃ | 29,0 | 32,5 |
| Fenóis voláteis | 11,8 | 3,4 |
| Ácidos gordos voláteis | 5,2 | 21,5 |
| Compostos carbonilados | 0,2 | 0,2 |

O grupo dos norisoprenóides em C₁₃ representa 29 % do total dos compostos para as amostras de Arcos de Valdevez e 32,5 % para as de Felgueiras. O composto mais abundante deste grupo é a β -damascona ($4,5 \mu\text{g/L}$ – AV-EVAG; $12,6 \mu\text{g/L}$ – AV-DVF).

No caso dos ácidos gordos voláteis e dos fenóis voláteis não há compostos que se destacam no que respeita ao seu teor.

Os compostos monoterpénicos na fracção glicosilada da casta *Avesso* não representam níveis significativos de concentração, facto referido anteriormente por Oliveira *et al.*, (2004). No grupo dos álcoois monoterpénicos, é o geraniol que apresenta maior abundância (tal como na fracção livre). No entanto, os teores estão bastante abaixo do seu limiar de percepção, que é de 36 µg/L (Escudero *et al.*, 2004).

O teste t-Student demonstra diferenças entre as amostras dos dois locais especialmente entre os grupos dos álcoois monoterpénicos e dos fenóis voláteis.

13 Caracterização da Variedade *Azal*

13.1 Características físico-químicas das uvas

Tal como referido no ponto 9.1.1 foram determinados, para cada vindima, o valor de pH, a acidez total, o teor em açúcares do sumo e o peso médio do bago. Aquando da preparação das amostras para extracção dos compostos voláteis, foi calculado o rendimento de obtenção do sumo, ou seja o número de mililitros de sumo clarificado por cada quilograma de uvas dilaceradas. Os valores encontrados estão registados na Tabela 13-1. Estes dados correspondem às uvas após descongelamento.

Tabela 13–1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras *Azal*

| | AZ-EVAG | AZ-DVF |
|-----------------------------|---------|--------|
| pH | 3.38 | 3.50 |
| acidez total*/(g/L) | 7,09 | 6,79 |
| teor em açúcares/(g/L) | 210 | 220 |
| peso médio do bago**/g | 1,67 | 1,80 |
| rendimento em mosto/(mL/kg) | 759,1 | 780 |

*como ácido tartárico;**número de bagos pesados: 100

13.2 Caracterização em compostos voláteis

13.2.1 Fracção livre

Como descrito no ponto 9.2.1 foram analisados os extractos da fracção livre das uvas de casta *Azal*. No total foram identificados e quantificados 49 compostos voláteis entre os quais 9 compostos em C₆ (sendo 2 desconhecidos), 12 álcoois, 4 álcoois monoterpénicos, 4 óxidos e dióis monoterpénicos, 6 fenóis voláteis, 8 ácidos gordos voláteis e 5 compostos carbonilados e benzotiazol. A distribuição dos compostos pelos diferentes grupos foi realizada segundo as famílias químicas e pela importância destes no aroma. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do tempo de retenção com os de substâncias de referência puras.

Na Tabela 13-2 encontram-se os resultados obtidos para as amostras, com o valor médio da concentração (n=3) e respectivo intervalo de confiança (95 %) para todos os compostos, estando as concentrações expressas como equivalente do 4-nonanol.

Tabela 13-2 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95%) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta *Azal* e teste t-Student para a comparação das médias

| | AZ-EVAG | | AZ-DVF | | teste t |
|---|---------------|-------|---------------|-------|---------|
| | C/(µg/L) | ± | C/(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| hexanal | 1315,9 | 22,1 | 1216,0 | 442,0 | - |
| desconhecido C ₆ (I) | 3,4 | 4,7 | -- | | + |
| desconhecido C ₆ (II) | 33,6 | 30,7 | -- | | + |
| (E)-2-hexenal | 2036,1 | 173,5 | 2394,9 | 708,1 | - |
| 1-hexanol | 180,8 | 0,6 | 345,3 | 71,9 | + |
| (E)-3-hexeno-1-ol | 1,7 | 0,6 | 2,8 | 0,6 | + |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 11,4 | 0,5 | 60,7 | 18,6 | + |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 175,5 | 4,0 | 337,4 | 63,7 | + |
| (Z)-2-hexeno-1-ol | 2,7 | 1,5 | 4,3 | 4,3 | - |
| total | 3761,1 | | 4361,5 | | |
| Alcoois | | | | | |
| 1-penteno-3-ol | 0,6 | 0,5 | -- | | + |
| 4-metil-2-pentanol | 3,6 | 3,1 | 10,4 | 5,1 | - |
| 3-metil-1-butanol | -- | | 43,4 | 16,0 | + |
| 3-metil-3-buteno-1-ol | vest. | | -- | | - |
| 1-pentanol | 1,5 | 0,1 | -- | | - |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol + (Z)-2-penteno-1-ol | -- | | 7,8 | 1,8 | + |
| 1-octeno-3-ol | 0,7 | 0,9 | 1,0 | 0,4 | - |
| 1-octanol | -- | | 0,5 | 0,1 | + |
| álcool benzílico | 6,0 | 2,6 | 7,2 | 0,5 | - |
| 2-feniletanol | 6,3 | 0,9 | 4,5 | 1,0 | + |
| total | 18,7 | | 74,9 | | |
| Alcoois monoterpénicos | | | | | |
| linalol | -- | | 0,1 | 0 | + |
| citronelol | 0,1 | 0,2 | 0,6 | 0,3 | + |
| nerol | 0,1 | 0,2 | -- | | - |
| geraniol | 6,5 | 0,1 | 21,5 | 39,1 | - |
| total | 6,7 | | 22,2 | | |
| Oxidos e dióis monoterpénicos | | | | | |
| α-tujona | -- | | 0,4 | 0,4 | + |
| 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol | -- | | 0,2 | 0,1 | + |
| 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol | vest. | | -- | | - |
| ácido gerânico | 0,6 | 1 | 0,4 | 0,1 | - |
| total | 0,6 | | 1,0 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | 0,3 | 0,7 | -- | | - |
| fenol | 2,1 | 2,6 | 2,3 | 1,1 | - |
| vanilina | 16,9 | 3,4 | 10,0 | 5,1 | + |
| vanilato de metilo | -- | | -- | | - |
| acetovanilona | 0,5 | 0,4 | -- | | + |
| siringaldeído | -- | | 2,7 | 7 | - |
| total | 19,8 | | 15,0 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido acético | vest. | | 0,6 | 1,2 | - |
| ácido hexanóico | 59,4 | 16,2 | 25,5 | 13,9 | + |
| ácido heptanóico | 0,5 | 0,2 | ? | | + |
| ácido (E)-2-hexenóico | 18,3 | 5,9 | -- | | + |
| ácido octanóico | 1,1 | 0,9 | 0,5 | 0,2 | + |
| ácido nonanóico | 2,0 | 1,6 | 0,7 | 0,5 | + |
| ácido decanóico | -- | | 0,5 | 0,5 | - |
| ácido hexadecanóico | -- | | 5,7 | 2,8 | + |
| total | 81,3 | | 33,5 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| octanal | -- | | 0,3 | 0,1 | + |
| nonanal | 0,4 | 0,5 | 2,1 | 1,1 | + |
| 6-metil-5-hepteno-2-ona | 0,5 | 0,1 | 1,5 | 0,2 | + |
| benzaldeído | 2,1 | 0,3 | 2,8 | 0,8 | + |
| feniletanal | 48,7 | 33,7 | 44,6 | 34,5 | - |
| total | 51,7 | | 51,3 | | |
| Diversos | | | | | |

| | | | |
|---|---------------|---------------|---|
| benzotiazol | vest. | ? | - |
| total | 0,0 | 0,0 | |
| Total | 3939,9 | 4559,4 | |
| Total - Compostos em C₆ | 178,8 | 197,9 | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+,-, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

As amostras provenientes de Sousa apresentam uma maior concentração total de compostos da fracção livre do que as de Lima.

Os compostos em C₆ constituem para todas as amostras, o grupo mais abundante. Eles representam 95,5 % do total da fracção livre nas amostras *Azal* de EVAG e 95,7 % nas de DVF. Estes valores são mais altos do que os valores já publicados para outras castas brancas (Oliveira, 2000). Tal como foi referido no ponto 6.2.2, estes compostos, de aroma herbáceo, têm um limiar de percepção relativamente baixo, contribuindo significativamente para o aroma dos sumos de uva. Os dois compostos que maior concentração apresentam em todas as amostras são o hexanal e o (*E*)-2-hexenal, encontrando-se muito acima dos limiares de percepção, que são respectivamente, 4,5 µg/L e 17 µg/L (Fazzalari, 1978). O (*E*)-2-hexeno-1-ol também representa teores importantes: 175,5 µg/L para as amostras da EVAG e 337,4 µg/L para as amostras da DVF, que são longe do seu limiar de percepção – 6 700 µg/L (Fazzalari, 1978). O 1-hexanol também representa valores elevados (180,8 µg/L – AZ-EVAG; 345,3 µg/L – AZ-DVF), mas estes encontram-se abaixo do seu limiar de percepção, 8 000 µg/L (Escudero *et al.*, 2004).

O segundo maior grupo de compostos para todas as amostras é constituído pelos ácidos gordos voláteis seguido dos compostos carbonilados e dos álcoois.

Observando a Figura 13-1 verifica-se que o padrão de distribuição dos diferentes grupos é semelhante para cada amostra. Os compostos em C₆ não estão representados na figura, devido aos seus elevados teores que dificultariam a visualização dos outros grupos de compostos. Excluindo os compostos em C₆, as percentagens dos restantes grupos distribuem-se como assinalado na Tabela 13-3.

Tabela 13-3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C₆), nas duas amostras da variedade *Azal*

| | AZ-EVAG | AZ-DVF |
|-------------------------------|---------|--------|
| Álcoois | 10,5 | 37,8 |
| Álcoois monoterpénicos | 3,7 | 11,2 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 0,3 | 0,5 |
| Fenóis voláteis | 11,1 | 7,6 |
| Ácidos gordos voláteis | 45,5 | 16,9 |
| Compostos carbonilados | 28,9 | 25,9 |
| Diversos | 0,0 | 0,0 |

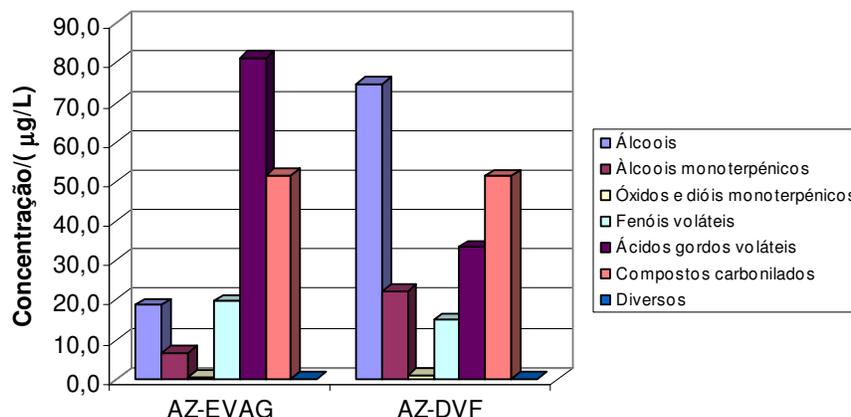


Figura 13-1 Teores dos compostos da fração livre do aroma (excepto compostos em C₆) das uvas da casta *Aza/*.

Os ácidos gordos voláteis representam 45,5 % do total dos compostos (excepto compostos em C₆) das amostras da EVAG e 16,9 % das da DVF. O componente mais abundante é o ácido hexanóico, que se encontra abaixo do seu limiar de percepção.

Dos compostos carbonilados, o feniletanal é o mais abundante: 94 % do total dos compostos carbonilados AZ-EVAG e 87 % do total dos compostos carbonilados AZ-DVF. Os seus teores encontram-se acima do seu limiar de percepção – 40 µg/L (Fazzalari, 1978).

A casta *Aza/* não apresenta teores notáveis para os álcoois monoterpênicos e os dióis e óxidos monoterpênicos. Não foram encontrados norisoprenóides em C₁₃. O geraniol é o que apresenta maior abundância e nas amostras da DVF está perto do seu limiar de percepção, 36 µg/L (Escudero *et al.*, 2004)

Os fenóis voláteis apresentam teores modestos (19,8 µg/L – AZ-EVAG; 15 µg/L – AZ-DVF). O composto mais abundante para este grupo é a vanilina (16,9 µg/L – AZ-EVAG; 10 µg/L – AZ-DVF), mas mesmo assim está abaixo do seu limiar de percepção que é 65 µg/L (Boidron *et al.*, 1988).

O teste t-Student demonstra diferenças entre os dois grupos de amostragem.

13.2.2 Agliconas da fracção glicosilada

Os extractos da fracção glicosilada das uvas *Aza/* permitiram a identificação e quantificação de 71 agliconas voláteis, compreendendo 4 compostos em C₆, 12 álcoois, 5 álcoois monoterpênicos, 13 óxidos e dióis monoterpênicos, 15 norisoprenóides em C₁₃, 17 fenóis voláteis, 4 ácidos gordos voláteis, 3 compostos carbonilados. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do índice de retenção com os de compostos de referência puros.

Na Tabela 13-4 apresenta-se a concentração média (n=3) e o intervalo de confiança (95 %) de cada aglicona para as duas amostras da variedade *Aza/*: AZ-

EVAG e AZ-DVF, todos os teores estão expressos como equivalente do 4-nonanol. Na Tabela 13-5 encontra-se representada a percentagem de cada grupo de compostos.

Tabela 13-4 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção ligada do aroma das uvas da casta *Aza* e teste t-Student para a comparação das médias

| | AZ-EVAG | | AZ-DVF | | teste t |
|--|-------------|------|-------------|------|---------|
| | C(µg/L) | ± | C(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| (E)-2-hexenal | -- | | 0,5 | 0,1 | + |
| 1-hexanol | 1,3 | 1,6 | 5,4 | 4,3 | + |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 0,5 | 0,5 | 2,3 | 2,0 | + |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 1,3 | 0,7 | 3,2 | 2,5 | + |
| total | 3,1 | | 11,4 | | |
| Alcoois | | | | | |
| 1-butanol | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | - |
| 3-metil-1-butanol | -- | | 0,8 | 0,9 | - |
| 3-metil-3-buteno-1-ol + 1-pentanol | 0,4 | 0,5 | 1,0 | 1,1 | - |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol | 0,4 | 0,3 | 0,8 | 0,8 | - |
| 1-octeno-3-ol | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | - |
| 1-heptanol | -- | | 0,3 | 0,5 | - |
| 1-octanol | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | + |
| furfurol | -- | | 0,5 | 0,5 | + |
| álcool benzílico | 21,1 | 19,0 | 36,5 | 33,5 | - |
| 2-feniletanol | 14,4 | 32,3 | 16,0 | 12,9 | - |
| total | 36,9 | | 57,0 | | |
| Alcoois monoterpénicos | | | | | |
| linalol | 1,4 | 2,2 | 1,7 | 1,2 | - |
| α-terpineol | 0,4 | 0,5 | 0,9 | 0,6 | + |
| citronelol | -- | | 0,4 | 0,2 | + |
| nerol | -- | | 0,3 | 0,2 | + |
| geraniol | 1,3 | 2,0 | 8,9 | 2,6 | + |
| total | 3,1 | | 12,2 | | |
| Oxidos e dióis monoterpénicos | | | | | |
| geranial | vest. | | 0,1 | 0,0 | - |
| óxido furânico de linalol, <i>trans</i> - | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,4 | - |
| óxido furânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,8 | 1,2 | 1,2 | 0,8 | - |
| óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> - | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | - |
| óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | - |
| <i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,3 | + |
| 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | - |
| hidrato de citronelol | -- | | ? | | - |
| 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol | -- | | 0,5 | 0,4 | + |
| (E)-8-hidroxilinalol | 0,5 | 0,7 | 1,4 | 0,6 | + |
| (Z)-8-hidroxilinalol | 7,8 | 11,3 | 18,0 | 14,8 | - |
| ácido gerânico | 1,6 | 2,8 | 3,7 | 3,9 | - |
| <i>p</i> -1-menteno-7,8-diol | 0,2 | 0,3 | 1,3 | 0,8 | + |
| total | 11,9 | | 27,9 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| α-damascona | 0,1 | 0,2 | 1,1 | 0,4 | + |
| β-damascona | 1,5 | 2,7 | 5,7 | 1,7 | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,3 | - |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II+3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III | 1,1 | 0,2 | 0,8 | 0,8 | - |
| 3-hidroxi-β-damascona | 0,5 | 0,6 | 2,3 | 1,5 | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV | vest. | | vest. | | + |
| megastigma-7-eno-3,9-diol | -- | | 2,2 | 1,5 | + |
| 3-oxo-α-ionol | 1,8 | 3,2 | 3,4 | 2,7 | - |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | + |
| 4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol+ 3-hidroxi-β-ionona(<i>vest.</i>) | 0,4 | 0,7 | 0,6 | 0,1 | + |
| 3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol | 0,6 | 0,0 | 0,8 | 1,5 | - |
| 3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol | 0,5 | 0,0 | 1,5 | 1,0 | + |
| vomifoliol | vest. | | 5,6 | 4,9 | + |
| total | 5,2 | | 17,9 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | 0,8 | 1,0 | 0,3 | 0,3 | - |

| | | | | | |
|---------------------------------|-------------|-----|--------------|-----|---|
| guaicol | 0,2 | 0,1 | 0,8 | 0,7 | - |
| <i>o</i> -cresol + fenol | 0,1 | 0,2 | 2,3 | 1,6 | + |
| <i>p</i> -cresol | 0,1 | 0,3 | 0,6 | 0,6 | + |
| <i>m</i> -cresol | -- | | 0,5 | 0,6 | - |
| eugenol | 0,3 | 0,1 | 0,8 | 0,7 | + |
| 4-vinilguiacol | vest. | | ? | | - |
| 4-vinilfenol | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | - |
| vanilina | vest. | | 1,8 | 1,5 | + |
| vanilato de metilo | 0,6 | 0,8 | 2,0 | 1,1 | + |
| acetovanilona | 3,0 | 3,6 | 4,5 | 3,9 | - |
| 3,4-dimetoxifenol | vest. | | 0,3 | 0,2 | + |
| zingeron | vest. | | 0,5 | 0,4 | + |
| álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico | 0,2 | 0,2 | 1,8 | 1,4 | + |
| 2,5-dihidrobenzoato de metilo | 0,8 | 3,0 | 2,8 | 1,5 | - |
| 3,4,5-trimetoxifenol | -- | | 1,2 | 0,8 | + |
| total | 6,2 | | 20,5 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido acético | -- | | 0,4 | 0,4 | - |
| ácido hexanóico | vest. | | 4,5 | 1,3 | + |
| ácido nonanóico | 0,6 | 0,2 | -- | | - |
| ácido hexadecanóico | ? | | 2,5 | 0,2 | + |
| total | 0,6 | | 7,4 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| octanal | -- | | 0,2 | 0,4 | - |
| nonanal | -- | | 0,5 | 0,7 | - |
| benzaldeído | 0,2 | 0,3 | 0,8 | 2,4 | - |
| total | 0,2 | | 1,5 | | |
| Total | 67,1 | | 155,8 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+,-, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

Aqui verifica-se o mesmo como no caso dos compostos de fracção livre: as amostras provenientes de Felgueiras apresentam uma maior concentração total de compostos do que as de Arcos de Valdevez.

O grupo de compostos que apresenta maior concentração para as todas as amostras é o dos álcoois, seguido dos grupos de óxidos e dióis monoterpénicos, dos fenóis voláteis e o dos norisoprenóides em C₁₃.

Tabela 13–5 Percentagem de cada grupo de aglicinas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade *Azal*

| | AZ-EVAG | AZ-DVF |
|------------------------------------|---------|--------|
| Compostos em C ₆ | 4,6 | 7,3 |
| Álcoois | 55,0 | 36,6 |
| Álcoois monoterpénicos | 4,7 | 7,8 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 17,7 | 17,9 |
| Norisoprenóides em C ₁₃ | 7,7 | 11,5 |
| Fenóis voláteis | 9,2 | 13,2 |
| Ácidos gordos voláteis | 0,9 | 4,7 |
| Compostos carbonilados | 0,3 | 1,0 |

O grupo dos álcoois representa 55 % do total dos compostos para as amostras AZ-EVAG e 36,6 % para as AZ-DVF. O 2-feniletanol e o álcool benzílico são os mais

abundantes, mas encontram-se abaixo dos limiares de percepção, que são respectivamente de 7,5 mg/L a 200 mg/L e 900 mg/L (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991).

Pela Figura 13-2 pode-se verificar que o padrão de distribuição dos diferentes compostos, para todas as amostras, da fracção glicosilada é semelhante em cada local.

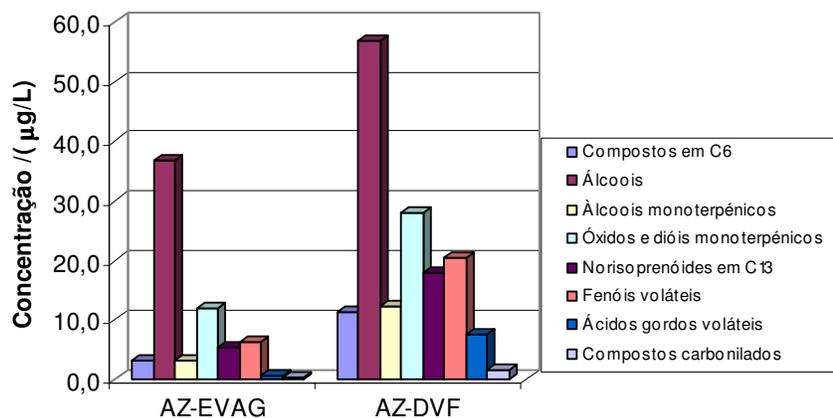


Figura 13-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta *Azal*.

Os óxidos e dióis monoterpénicos apresentam na fracção glicosilada teores muito mais elevados do que na fracção livre, pois foram encontrados mais compostos. O composto mais abundante é o (*Z*)-8-hidroxilinalol (7,8 µg/L – AZ-EVAG; 18 µg/L – AZ-DVF).

Os componentes do grupo dos fenóis voláteis não apresentam teores elevados, por isso nenhum deles parece ter impacto olfactivo sobre o aroma da casta *Azal*.

Os norisoprenóides em C₁₃ representam 7,7 % do total dos compostos para as amostras provenientes de Arcos de Valdevez e 11,5 % para as de Felgueiras. O componente com teores mais elevados de todos é o 3-oxo- α -ionol (1,8 µg/L – AZ-EVAG; 3,4 µg/L – AZ-DVF). Na fracção glicosilada, os álcoois monoterpénicos apresentam teores totais mais elevados do que na fracção livre. Nenhum composto atinge o seu limiar de percepção.

Os restantes grupos apresentam uma pequena percentagem do total dos compostos. Não há compostos que atinjam os limiares de percepção.

O teste t-Student demonstra algumas diferenças entre as amostras da EVAG e da DVF, principalmente para os grupos dos norisoprenóides em C₁₃ e dos fenóis voláteis.

14 Caracterização da Variedade *Batoca*

14.1 Características físico-químicas das uvas.

Já foi referido no ponto 9.1.1 que foram determinados, para cada vindima, o valor de pH, a acidez total, o teor em açúcares do sumo e o peso médio do bago. Aquando da preparação das amostras para extracção dos compostos voláteis, foi calculado o rendimento de obtenção do sumo, ou seja o número de mililitros de sumo clarificado por cada quilograma de uvas dilaceradas. Os valores encontrados estão registados na Tabela 14-1. Estes dados correspondem às uvas após descongelamento.

Tabela 14-1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras *Batoca*

| | BA-EVAG | BA-DVF |
|-----------------------------|---------|--------|
| pH | 3.40 | 3.22 |
| acidez total*/(g/L) | 7,35 | 7,39 |
| teor em açúcares/(g/L) | 200 | 180 |
| peso médio do bago**/g | 2,22 | 1,81 |
| rendimento em mosto/(mL/kg) | 783,7 | 796,6 |

*como ácido tartárico;**número de bagos pesados: 100

14.2 Caracterização em compostos voláteis

14.2.1 Fracção livre

A fracção livre dos extractos das uvas *Batoca* obtidos e analisados como descrito em 9.2.1, permitiu a identificação e quantificação de 43 compostos voláteis entre os quais 9 compostos em C₆ (sendo 2 desconhecidos), 12 álcoois, 1 álcool monoterpénico, 1 componente de grupo dos óxidos e dióis monoterpénicos, 3 norisoprenóides em C₁₃, 5 fenóis voláteis, 6 ácidos gordos voláteis, 5 compostos carbonilados e benzotiazol. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do tempo de retenção com os de substâncias de referência puras. A distribuição dos compostos pelos diferentes grupos foi realizada segundo as famílias químicas e pela importância destes no aroma.

Na Tabela 14-2 encontram-se os resultados obtidos para as amostras, com o valor médio da concentração (n=3) e respectivo intervalo de confiança (95 %) para todos os compostos, estando as concentrações expressas como equivalentes de 4-nonanol.

As amostras provenientes de Felgueiras apresentam uma maior concentração total de compostos da fracção livre do que as dos Arcos de Valdevez.

Tabela 14–2 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta *Batoca* e teste t-Student para a comparação das médias

| | BA-EVAG | | BA-DVF | | teste t |
|---|---------------|-------|---------------|-------|---------|
| | C/(µg/L) | ± | C/(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| hexanal | 700,5 | 246,7 | 845,0 | 277,3 | - |
| desconhecido C ₆ (I) | 1,2 | 0,5 | -- | | + |
| desconhecido C ₆ (II) | 21,1 | 7,7 | -- | | + |
| (E)-2-hexenal | 1075,1 | 71,6 | 1543,8 | 570,8 | - |
| 1-hexanol | 45,6 | 4,6 | 145,4 | 68,7 | + |
| (E)-3-hexeno-1-ol | 0,5 | 0,1 | 1,4 | 0,4 | + |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 69,2 | 11,1 | 164,5 | 87,5 | + |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 29,2 | 5,2 | 128,9 | 62,1 | + |
| (Z)-2-hexeno-1-ol | 1,2 | 0,6 | -- | | + |
| total | 1943,7 | | 2829,1 | | |
| Alcoois | | | | | |
| 4-metil-2-pentanol | -- | | 6,3 | 6,1 | + |
| 2-metil-1-butanol | -- | | -- | | - |
| 3-metil-1-butanol | -- | | 43,5 | 24,3 | + |
| 3-metil-3-buteno-1-ol | 0,2 | 0,1 | -- | | + |
| 1-pentanol | 1,2 | 0,3 | 1,9 | 0,7 | - |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol + (Z)-2-penteno-1-ol | -- | | 7,1 | 9,1 | - |
| 1-octeno-3-ol | 0,7 | 0,3 | 1,4 | 0,4 | + |
| 1-octanol | -- | | 0,4 | 0,2 | + |
| 2-feniletanol | 1,6 | 0,2 | 3,5 | 1,2 | + |
| 2-fenoxietanol | -- | | 5,1 | 3,5 | + |
| total | 3,7 | | 69,2 | | |
| Alcoois monoterpénicos | | | | | |
| α-terpineol | 0,7 | 0,0 | -- | | + |
| total | 0,7 | | 0,0 | | |
| Oxidos e dióis monoterpénicos | | | | | |
| α-tujona | -- | | 0,7 | 0,4 | + |
| total | 0,0 | | 0,7 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| β-ionona | vest. | | vest. | | - |
| 3-oxo-α-ionol | 0,4 | 0,4 | -- | | + |
| 3-hidroxi-β-ionona | -- | | 1,7 | 2 | - |
| total | 0,4 | | 1,7 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| o-cresol + fenol | vest. | | 5,1 | 3,5 | + |
| eugenol | -- | | -- | | - |
| vanilina | 8,8 | 0,5 | -- | | - |
| siringaldeído | -- | | 1,8 | 1,2 | + |
| total | 8,8 | | 6,9 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido acético | 4,9 | 1,3 | -- | | + |
| ácido hexanóico | 22,5 | 15,9 | 14,8 | 18,2 | - |
| ácido heptanóico | vest. | | -- | | - |
| ácido (E)-2-hexenóico | 4,2 | 6,2 | -- | | + |
| ácido octanóico | 0,6 | 0,1 | -- | | - |
| ácido nonanóico | 1,2 | 1,6 | -- | | - |
| total | 33,4 | | 14,8 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| octanal | -- | | 0,3 | 0,5 | - |
| nonanal | 0,7 | 0,4 | 2,8 | 1,3 | + |
| 6-metil-5-hepteno-2-ona | 0,6 | 0,2 | 1,6 | 1,2 | + |
| benzaldeído | 1,1 | 0,2 | 2,0 | 2,7 | - |
| feniletanal | 26,8 | 2 | 80,7 | 27,1 | + |
| total | 29,2 | | 87,4 | | |
| Diversos | | | | | |
| benzotiazol | 0,1 | 0,2 | 0,6 | 0,5 | + |
| total | 0,1 | | 0,6 | | |
| Total | 2020,0 | | 3010,3 | | |
| Total - Compostos em C₆ | 76,3 | | 181,3 | | |

--, não detectado nas condições de análise; vest., vestígios; ?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto; +, -, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

Os compostos em C₆ constituem, para todas as amostras, o grupo mais abundante. Eles representam 96,2 % do total da fracção livre nas amostras *Azal* da EVAG e 94 % nas da DVF. Estes valores são os mais altos de todas castas em estudo. Tal como foi referido no ponto 6.2.2, estes compostos, de aroma herbáceo, têm um limiar de percepção relativamente baixo, contribuindo significativamente para o aroma dos sumos de uva. Os dois compostos que maior concentração apresentam em todas as amostras são o hexanal e o (*E*)-2-hexenal, encontrando-se muito acima dos limiares de percepção, que são respectivamente, 4,5 µg/L e 17 µg/L (Fazzalari, 1978). O (*E*)-2-hexeno-1-ol e o (*Z*)-3-hexeno-1-ol também representam teores importantes: 29,2 µg/L e 69,2 µg/L para as amostras da EVAG e 128,9 µg/L e 164,5 µg/L para as amostras da DVF. O (*E*)-2-hexeno-1-ol está longe do seu limiar de percepção 6 700 µg/L (Fazzalari, 1978), enquanto o (*Z*)-3-hexeno-1-ol está perto ou mesmo acima do seu limiar de percepção de 70 µg/L a 400 µg/L (Fazzalari, 1978; Escudero *et al.*, 2004). O 1-hexanol também apresenta valores elevados (45,6 µg/L – BA-EVAG; 145,4 µg/L – BA-DVF), mas estes encontram-se abaixo do seu limiar de percepção 8 000 µg/L (Escudero *et al.*, 2004).

Observando a Figura 14-1 pode verificar-se o padrão de distribuição dos diferentes grupos para cada amostra. Os compostos em C₆ não estão representados na figura, devido aos seus elevados teores que dificultariam a visualização dos outros grupos de compostos. Excluindo os compostos em C₆ as percentagens dos restantes grupos distribuem-se como assinalado na Tabela 14-3.

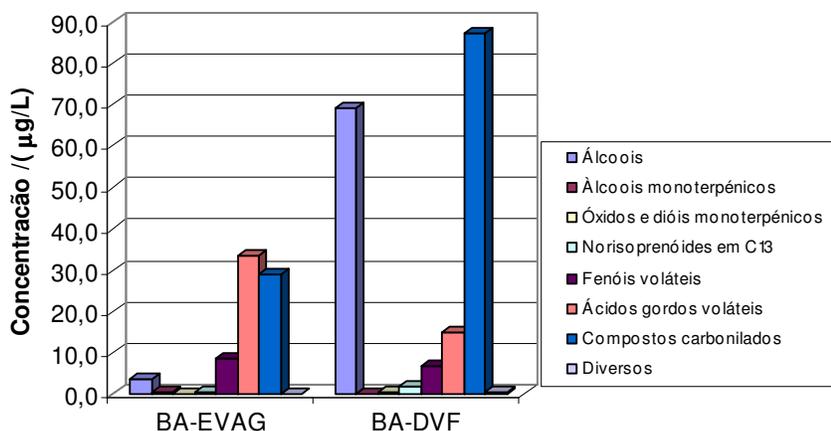


Figura 14-1 Teores dos compostos da fracção livre do aroma (excepto compostos em C₆) das uvas da casta *Batoca*.

O segundo maior grupo de compostos para todas as amostras é o dos compostos carbonilados seguido dos ácidos gordos voláteis e dos álcoois.

Os compostos carbonilados representam 38,3 % do total dos compostos (excepto compostos em C₆) para as amostras BA-EVAG e 48,2 % para as BA-DVF. O feniletanal representa quase 100 % do total do grupo (26,8-µg/L – BA-EVAG; 80,7-µg/L – BA-DVF). No caso das amostras provenientes de Felgueiras, o feniletanal tem teores acima do limiar de percepção, 40 µg/L (Fazzalari, 1978).

O ácido hexanóico (22,5 µg/L – BA-EVAG; 14,8 µg/L – BA-DVF) é o composto mais abundante para o grupo dos ácidos. Mesmo assim tem teores abaixo do seu limiar de percepção 8 mg/L (Etiévant, 1991).

Os álcoois apresentam uma concentração em Felgueiras muito maior do que nos Arcos de Valdevez.

Tabela 14-3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C₆), nas duas amostras da variedade *Batoca*

| | BA-EVAG | BA-DVF |
|------------------------------------|---------|--------|
| Álcoois | 4,8 | 38,2 |
| Álcoois monoterpénicos | 0,9 | 0,0 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 0,0 | 0,4 |
| Norisoprenóides em C ₁₃ | 0,5 | 0,9 |
| Fenóis voláteis | 11,5 | 3,8 |
| Ácidos gordos voláteis | 43,8 | 8,2 |
| Compostos carbonilados | 38,3 | 48,2 |
| Diversos | 0,1 | 0,3 |

Os grupos dos álcoois monoterpénicos, dos óxido e dos dióis monoterpénicos e norisoprenóides em C₁₃ apresentam quantidades bastante reduzidas. Os álcoois monoterpénicos não foram encontrados nas amostras provenientes da Felgueiras. Os óxidos e dióis monoterpénicos não foram encontrados nas amostras provenientes da Arcos de Valdevez.

O teste t-Student demonstra algumas diferenças entre as amostras dos dois locais Arcos de Valdevez e Felgueiras.

14.2.2 Agliconas da fracção glicosilada

Os extractos da fracção glicosilada das uvas *Batoca* permitiram a identificação e quantificação de 74 agliconas voláteis, compreendendo 4 compostos em C₆, 13 álcoois, 5 álcoois monoterpénicos, 11 óxidos e dióis monoterpénicos, 17 norisoprenóides em C₁₃, 16 fenóis voláteis, 4 ácidos gordos voláteis e 4 compostos carbonilados. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do índice de retenção com os compostos de referência puros.

Na Tabela 14-4 apresenta-se a concentração média (n=3) e o intervalo de confiança (95 %) de cada aglicona para as duas amostras da variedade *Batoca*: BA-EVAG e BA-DVF. Todos os teores estão expressos como equivalentes de 4-nonanol.

Tabela 14-4 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fração glicosilada do aroma das uvas da casta *Batoca* e teste t-Student para a comparação das médias

| | BA-EVAG | | BA-DVF | | Teste t |
|--|-------------|-----|-------------|------|---------|
| | C/(µg/L) | ± | C/(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| (E)-2-hexenal | -- | | 0,6 | 0,6 | + |
| 1-hexanol | 1,2 | 1,4 | 3,1 | 1,7 | + |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 0,5 | 0,6 | 1,7 | 0,5 | + |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 0,5 | 0,7 | 0,9 | 0,2 | + |
| total | 2,2 | | 6,4 | | |
| Álcoois | | | | | |
| 1-butanol | 0,5 | 0,6 | 0,6 | 0,2 | - |
| 3-metil-1-butanol | -- | | 0,5 | 0,2 | + |
| 3-metil-3-buteno-1-ol + 1-pentanol | 0,4 | 0,5 | 1,2 | 1,0 | + |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 0,3 | + |
| 1-octeno-3-ol | vest. | | 0,3 | 0,2 | + |
| 1-heptanol | -- | | 0,3 | 0,3 | + |
| 1-octanol | 0,2 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | + |
| furfural | vest. | | -- | | - |
| 1-feniletanol | -- | | 1,5 | 3,9 | - |
| álcool benzílico | 7,9 | 2,2 | 20,2 | 12,2 | + |
| 2-feniletanol | 7,6 | 5,8 | 28,6 | 22,2 | + |
| total | 16,9 | | 54,1 | | |
| Álcoois monoterpênicos | | | | | |
| linalol | -- | | 0,1 | 0,1 | + |
| α-terpineol | -- | | 0,1 | 0,1 | + |
| citronelol | vest. | | 0,2 | 0,1 | + |
| nerol | -- | | 0,6 | 0,4 | + |
| geraniol | 1,4 | 1,2 | 2,9 | 2,3 | - |
| total | 1,4 | | 3,9 | | |
| Oxidos e dióis monoterpênicos | | | | | |
| geranial | -- | | 0,1 | 0,0 | + |
| óxido furânico de linalol, <i>trans</i> - | -- | | 0,4 | 0,4 | + |
| óxido furânico de linalol, <i>cis</i> - | -- | | 0,5 | 0,2 | + |
| óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> - | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | - |
| óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,1 | 0,0 | 0,3 | 0,2 | - |
| <i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol | -- | | ? | | - |
| 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol | 0,5 | 0,2 | 1,3 | 1,5 | - |
| (E)-8-hidroxilinalol | 0,2 | 0,1 | 0,9 | 0,5 | + |
| (Z)-8-hidroxilinalol | 0,3 | 0,0 | 2,1 | 1,4 | + |
| ácido gerânico | 4,3 | 3,6 | 11,3 | 6,5 | + |
| <i>p</i> -1-menteno-7,8-diol | vest. | | 1,2 | 1,0 | + |
| total | 5,5 | | 18,4 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| α-damascona | vest. | | 2,1 | 1,1 | + |
| β-damascona | 1,6 | 1,8 | 11,1 | 5,1 | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I | 0,3 | 0,3 | 1,0 | 1,3 | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II+3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III | 0,6 | 0,3 | 2,9 | 1,3 | + |
| 3-hidroxi-β-damascona | 0,7 | 0,6 | 1,5 | 3,4 | - |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV | vest. | | 0,2 | 0,4 | - |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionona | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | - |
| megastigma-7-eno-3,9-diol | -- | | vest. | | - |
| 3-oxo-α-ionol | 2,7 | 1,6 | 9,2 | 8,1 | - |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol | 0,9 | 0,6 | 5,7 | 3,9 | + |
| 4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol+ 3-hidroxi-β-ionona(vest.) | 0,2 | 0,4 | 1,7 | 1,4 | + |
| 3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol | 0,6 | 0,8 | 2,2 | 3,5 | - |
| 3-oxo-α-retroinol | vest. | | -- | | - |
| 3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol | 0,3 | 0,6 | 2,3 | 1,1 | - |

| | | | | | |
|---------------------------------|-------------|------|--------------|------|---|
| vomifoliol | 1,2 | 2,0 | 16,8 | 10,7 | + |
| total | 7,7 | | 46,3 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | vest. | | 0,1 | 0,0 | + |
| guaicol | -- | | ? | | - |
| <i>o</i> -cresol + fenol | -- | | 1,9 | 0,5 | + |
| <i>p</i> -cresol | -- | | 0,4 | 0,2 | + |
| <i>m</i> -cresol | -- | | 0,4 | 0,2 | + |
| eugenol | 0,4 | 0,4 | 1,5 | 1,6 | + |
| 4-vinilguiacol | 0,3 | 0,2 | 2,8 | 3,0 | + |
| 4-vinilfenol | -- | | 0,2 | 0,3 | - |
| vanilina | 0,1 | 0,1 | 2,1 | 2,0 | - |
| acetovanilona | 1,3 | 0,3 | 5,1 | 2,7 | + |
| 3,4-dimetoxifenol | vest. | | -- | | - |
| zingerona | -- | | 0,9 | 1,0 | - |
| 2-(4'guaicil)-etanol | -- | | 1,7 | 1,5 | + |
| álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico | 0,9 | 1,5 | -- | | - |
| 3,4,5-trimetoxifenol | 18,3 | 25,3 | -- | | + |
| total | 21,3 | | 17,1 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido acético | 0,8 | 2,6 | 0,8 | 1,5 | - |
| ácido hexanóico | vest. | | 1,4 | 1,1 | + |
| ácido nonanóico | 0,2 | 0,2 | -- | | + |
| ácido hexadecanóico | 3,6 | 7,5 | -- | | - |
| total | 4,6 | | 2,2 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| octanal | -- | | 0,1 | 0,1 | + |
| nonanal | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | - |
| 6-metil-5-hepteno-2-ona | -- | | 0,1 | 0,1 | + |
| benzaldeído | vest. | | 0,2 | 0,1 | + |
| total | 0,3 | | 0,9 | | |
| Total | 59,8 | | 149,2 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+, -, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

Tal como no caso dos compostos de fracção livre: as amostras provenientes de Felgueiras apresentam uma maior concentração total de compostos do que as das Arcos de Valdevez.

O grupo dos álcoois representa 28,2 % do total dos compostos para as amostras BA-EVAG e 36,2 % para as BA-DVF. O 2-feniletanol (7,6 µg/L – BA-EVAG; 28,6 µg/L – BA-DVF) e o álcool benzílico (7,9 µg/L – BA-EVAG; 20,2 µg/L – BA-DVF) são os mais abundantes, mas encontram-se abaixo do limiar de percepção, que são respectivamente de 7,5 mg/L a 200 mg/L e 900 mg/L (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991).

Os fenóis voláteis com teores 21,3 µg/L de total dos compostos para as amostras BA-EVAG e 17,1 µg/L para as de BA-DVF, não atingem os seus limiares de percepção. O 3,4,5-trimetoxifenol representa para as amostras provenientes de Arcos de Valdevez 86 % do total dos compostos, o mesmo não foi encontrados nas amostras provenientes de Felgueiras.

Pela Figura 14-2 pode-se verificar que o padrão de distribuição dos diferentes compostos, para todas as amostras, da fracção glicosilada é semelhante em cada local.

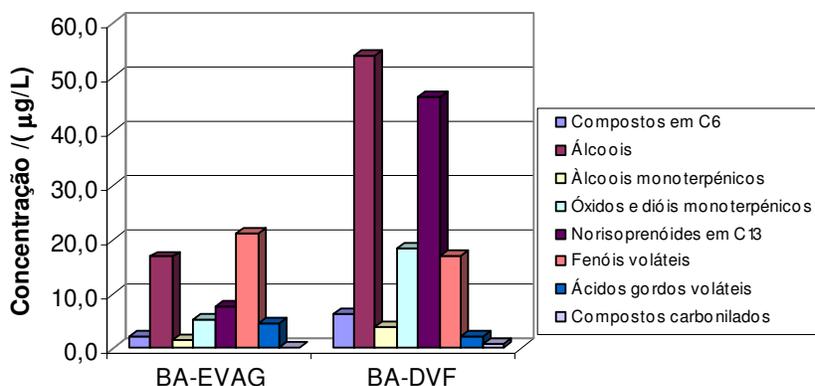


Figura 14-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta *Batoca*.

O grupo de compostos que apresenta maior concentração para as todas as amostras é do dos álcoois, seguido pelos grupos dos fenóis voláteis e dos norisoprenóides em C₁₃.

Na Tabela 14-5 encontra-se representada a percentagem de cada grupo de compostos.

Tabela 14-5 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade *Batoca*

| | BA-EVAG | BA-DVF |
|------------------------------------|---------|--------|
| Compostos em C ₆ | 3,7 | 4,3 |
| Álcoois | 28,2 | 36,2 |
| Álcoois monoterpénicos | 2,3 | 2,6 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 9,1 | 12,3 |
| Norisoprenóides em C ₁₃ | 12,8 | 31,0 |
| Fenóis voláteis | 35,6 | 11,4 |
| Ácidos gordos voláteis | 7,7 | 1,5 |
| Compostos carbonilados | 0,5 | 0,6 |

Na fracção glicosilada os álcoois monoterpénicos e os óxidos e dióis monoterpénicos têm teores mais elevados do que na fracção livre, mas mesmo assim não atingem os seus limiares de percepção.

Os norisoprenóides em C₁₃ apresentam teores de 7,7 µg/L para as amostras EVAG e de 46,3 µg/L para as DVF. Os componentes mais abundantes para as amostras BA-DVF são o β-damascona (11,1 µg/L) e o vomifoliol (16,8 µg/L).

As diferenças demonstradas pelo teste t-Student são na maioria entre os compostos dos grupos dos álcoois e dos álcoois monoterpénicos.

15 Caracterização da Variedade *Loureiro*

15.1 Características físico-químicas das uvas.

Tal como referido no ponto 9.1.1 foram determinados, para cada vindima, o valor de pH, a acidez total, o teor em açúcares do sumo e o peso médio do bago. Aquando da preparação das amostras para extracção dos compostos voláteis, foi calculado o rendimento de obtenção do sumo, ou seja o número de mililitros de sumo clarificado por cada quilograma de uvas dilaceradas. Os valores encontrados estão registados na Tabela 15-1. Estes dados correspondem às uvas após descongelamento.

Tabela 15-1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras *Loureiro*

| | LO-EVAG | LO-DVF |
|-----------------------------|---------|--------|
| pH | 3.71 | 3.25 |
| acidez total*/(g/L) | 4,39 | 5,4 |
| teor em açúcares/(g/L) | 200 | 200 |
| peso médio do bago**/g | 1,62 | 1,06 |
| rendimento em mosto/(mL/kg) | 761,5 | 776 |

*expressos como ácido tartárico; **número de bagos pesados: 100

15.2 Caracterização em compostos voláteis

15.2.1 Fração livre

A fracção livre dos extractos das uvas *Loureiro* obtidos e analisados como descrito em 9.2.1, permitiu a identificação e quantificação de 60 compostos aromáticos entre os quais 9 compostos em C₆ (sendo 2 desconhecidos), 13 álcoois, 6 álcoois monoterpénicos, 10 óxidos e dióis monoterpénicos, 1 norisoprenóide em C₁₃, 9 fenóis voláteis, 7 ácidos gordos voláteis, 5 compostos carbonilados. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do índice de retenção com os de substâncias de referência puras. Na Tabela 15-2 encontram-se os resultados obtidos para as amostras, com o valor médio da concentração (n=3) e respectivo intervalo de confiança (95 %) para todos os compostos, estando as concentrações expressas como equivalentes de 4-nonanol.

As amostras provenientes de Felgueiras e dos Arcos de Valdevez apresentam uma concentração total de compostos da fracção livre semelhante.

Os compostos em C₆ constituem, para todas as amostras, o grupo mais abundante. Eles representam 91 % do total da fracção livre nas amostras *Loureiro* da EVAG e 88 % nas da DVF. Estes valores são comparáveis com os valores já publicados (Oliveira, 2000; Oliveira *et al.*, 2004). Tal como foi referido no ponto 6.2.2,

estes compostos, de aroma herbáceo têm um limiar de percepção relativamente baixo, contribuindo significativamente para o aroma dos sumos de uva. Os dois compostos que maior concentração apresentam em todas as amostras são o hexanal e o (*E*)-2-hexenal, encontrando-se muito acima dos limiares de percepção, que são respectivamente, 4,5 µg/L e 17 µg/L (Fazzalari, 1978).

Tabela 15-2 Teor médio (*C*) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta *Loureiro* e teste t-Student para a comparação das médias

| | LO-EVAG | | LO-DVF | | teste t |
|--|-----------------|--------|-----------------|--------|---------|
| | <i>C</i> (µg/L) | ± | <i>C</i> (µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| hexanal | 882,0 | 667,2 | 1122,5 | 1505,1 | - |
| desconhecido C ₆ (I) | 3,9 | 1,6 | -- | | + |
| desconhecido C ₆ (II) | 48,7 | 28,5 | 37,3 | 78,1 | - |
| (<i>E</i>)-2-hexenal | 2104,2 | 1129,6 | 1905,3 | 4904,1 | - |
| 1-hexanol | 97,9 | 38,4 | 75,9 | 101,6 | - |
| (<i>E</i>)-3-hexeno-1-ol | 3,0 | 1,3 | 5,7 | 15,4 | - |
| (<i>Z</i>)-3-hexeno-1-ol | 5,7 | 2,5 | 6,3 | 18,2 | - |
| (<i>E</i>)-2-hexeno-1-ol | 165,0 | 69,6 | 222,8 | 534,0 | - |
| (<i>Z</i>)-2-hexeno-1-ol | 2,3 | 0,7 | vest | | - |
| total | 3312,6 | | 3375,7 | | |
| Álcoois | | | | | |
| 1-butanol | 0,0 | | -- | | - |
| 1-penteno-3-ol | 0,7 | 0,8 | vest | 3,3 | - |
| 4-metil-2-pentanol | 3,6 | 2,4 | 5,0 | 11,8 | - |
| 3-metil-3-buteno-1-ol + 1-pentanol | 0,3 | 0,3 | vest | 7,8 | - |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol + (<i>Z</i>)-2-penteno-1-ol | 3,0 | 2,0 | 2,7 | 5,8 | - |
| 1-octeno-3-ol | 0,6 | 0,2 | 0,8 | 1,6 | - |
| 1-octanol | 0,3 | 0,0 | 0,5 | 0,2 | + |
| álcool benzílico | 18,7 | 5,5 | 17,3 | 20,0 | - |
| 2-feniletanol | 25,3 | 2,9 | 15,5 | 4,9 | + |
| 2-fenoxietanol | 0,0 | 0,0 | 0,7 | 0,9 | - |
| total | 52,5 | | 42,6 | | |
| Álcoois monoterpénicos | | | | | |
| linalol | 114,6 | 6,3 | 162,4 | 29,4 | + |
| Ho-trienol | 0,2 | 0,1 | 0,9 | 0,6 | - |
| α-terpineol | 1,5 | 0,2 | 2,4 | 1,4 | - |
| citronelol | vest. | | vest | | - |
| nerol | 0,3 | 0,1 | -- | | + |
| geraniol | 0,9 | 0,4 | -- | | + |
| total | 117,5 | | 165,7 | | |
| Oxidos e dióis monoterpénicos | | | | | |
| óxido furânico de linalol, <i>trans</i> - | 4,7 | 0,5 | 6,3 | 4,4 | - |
| óxido furânico de linalol, <i>cis</i> - | 1,6 | 0,4 | 8,0 | 2,9 | + |
| óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> - | 51,5 | 12,6 | 80,3 | 39,5 | + |
| óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> - | 14,6 | 5,7 | 31,0 | 17,6 | + |
| <i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol | 2,2 | 1,0 | 3,0 | 2,8 | - |
| 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol | 4,2 | 1,5 | 14,0 | 17,5 | - |
| 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol | 3,7 | 1,8 | 17,9 | 23,2 | - |
| (<i>E</i>)-8-hidrohilinalol | -- | | 1,2 | 1,0 | + |
| (<i>Z</i>)-8-hidrohilinalol | -- | | 0,3 | 1,4 | - |
| ácido gerânico | 0,5 | 0,7 | 0,2 | 0,4 | - |
| total | 83,0 | | 162,3 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| 3-oxo-α-ionol | vest. | | -- | | - |
| total | 0,0 | | 0,0 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | vest. | | 0,4 | 0,4 | + |
| guaicol | -- | | 0,5 | 1,0 | - |
| <i>o</i> -cresol + fenol | 1,2 | 0,3 | 3,6 | 3,5 | - |
| <i>p</i> -cresol | -- | | 0,1 | 0,2 | - |
| eugenol | 1,5 | 2,5 | 0,7 | 0,9 | - |

| | | | | | |
|---|---------------|-----|---------------|------|---|
| vanilina | 12,2 | 2,8 | 6,3 | 8,5 | + |
| 2-(4'guaicil)-etanol | -- | | 1,3 | 1,9 | + |
| siringaldeído | -- | | 1,6 | 1,3 | + |
| total | 14,9 | | 14,5 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido acético | -- | | 1,5 | 4,7 | - |
| ácido hexanóico | 26,8 | 7,6 | 32,9 | 39,6 | - |
| ácido heptanóico | vest. | | ? | | - |
| ácido (<i>E</i>)-2-hexenóico | 10,4 | 3,6 | 9,3 | 12,8 | - |
| ácido octanóico | 1,0 | 1,2 | 1,0 | 1,4 | - |
| ácido nonanóico | 3,1 | 4,2 | 1,4 | 1,7 | - |
| ácido decanóico | -- | | 0,9 | 1,1 | - |
| total | 41,3 | | 47,0 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| octanal | -- | | 0,8 | 0,7 | + |
| nonanal | 0,9 | 1,1 | 2,4 | 3,1 | - |
| 6-metil-5-hepteno-2-ona | 0,5 | 0,3 | 1,2 | 3,6 | - |
| benzaldeído | 0,8 | 0,3 | 3,4 | 7,9 | - |
| feniletanal | 25,2 | 7,7 | 18,4 | 12,1 | - |
| total | 27,4 | | 26,3 | | |
| Total | 3649,2 | | 3834,0 | | |
| Total - Compostos em C₆ | 336,6 | | 458,3 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+,-, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

O segundo maior grupo de compostos para todas as amostras é constituído pelos álcoois monoterpénicos seguido dos óxidos e dióis monoterpénicos. Esta é a única casta, das 7 castas em estudo, onde o segundo maior grupo é dos álcoois monoterpénicos.

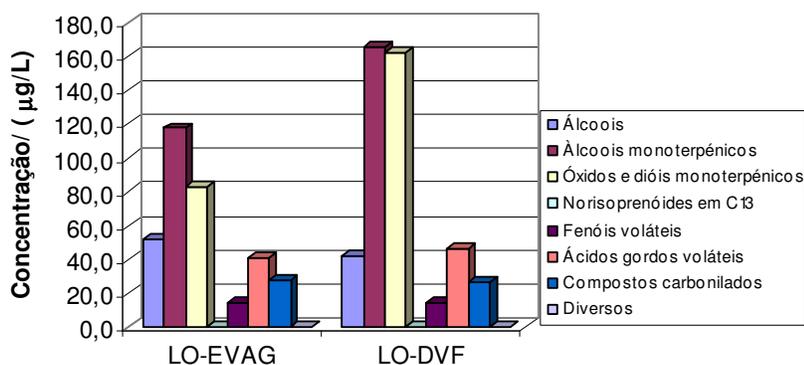


Figura 15-1 Teores dos compostos da fracção livre do aroma (excepto compostos em C₆) das uvas da casta *Loureiro*.

Observando a Figura 15-1 verifica-se que o padrão de distribuição dos diferentes grupos é semelhante para cada amostra. Os compostos em C₆ não estão representados na figura, devido aos seus elevados teores que dificultariam a visualização dos outros grupos de compostos. Excluindo os compostos em C₆ as percentagens dos restantes grupos distribuem-se como assinalado na Tabela 15-3.

Tabela 15-3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C₆), nas duas amostras da variedade *Loureiro*

| | LO-EVAG | LO-DVF |
|------------------------------------|---------|--------|
| Álcoois | 16,0 | 9,0 |
| Álcoois monoterpénicos | 35,0 | 36,0 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 25,0 | 35,0 |
| Norisoprenóides em C ₁₃ | 0,0 | 0,0 |
| Fenóis voláteis | 4,0 | 3,0 |
| Ácidos gordos voláteis | 12,0 | 10,0 |
| Compostos carbonilados | 8,0 | 6,0 |
| Diversos | 0,0 | 0,0 |

Os álcoois monoterpénicos representam acerca de 35 % do total dos compostos (excepto compostos em C₆) para as duas amostras. O composto detectado com maior concentração foi o linalol, com 114,6 µg/L para a amostra de Arcos de Valdevez e 162,4 µg/L para a amostra de Felgueiras. Estes valores estão muito acima do seu limiar de percepção, 25 µg/L (Escudero *et al.*, 2004); trata-se, por isso, de uma casta aromática não-Moscatel, conforme já referido por Oliveira e tal. (2000). Os outros compostos estão presentes em concentrações pequenas. A quantidade total dos álcoois monoterpénicos apresentados é superior às variedades *Syrah*, *Sémillon*, *Sauvignon Blanc* e *Cabernet Sauvignon* (Razungles *et al.*, 1993).

Os óxidos e dióis monoterpénicos representam 25 % do total dos compostos (excepto compostos em C₆) para as amostras de Arcos de Valdevez e 35 % para as de Felgueiras. O óxido pirânico de linalol, *trans*- foi o componente que maior concentração apresentou (entre 51,5 µg/L e 80,3 µg/L) em ambos os locais de amostragem. Todos os compostos se encontram abaixo do limiar de percepção (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000).

As concentrações apresentadas para os grupos dos álcoois monoterpénicos, óxidos e dióis monoterpénicos e norisoprenóides em C₁₃ são comparáveis com já referidos por Araújo *et al.*, (2004) para os compostos voláteis da fracção livre da casta *Loureiro* da sub-região Lima.

Dos restantes grupos, os fenóis voláteis (4 % para LO-EVAG e 3 % para LO-DVF) e os ácidos (12 % para LO-EVAG e 10 % para LO-DVF) estão representados em quantidades muito menos importantes. Apenas foi identificado um norisoprenóide em C₁₃, o que está de acordo com o esperado já que estes compostos estão presentes na uva maioritariamente na forma glicosilada (Razungles *et al.*, 1993). Dos compostos carbonilados quantificados, o feniletanal apresenta teores próximos do seu limiar de percepção olfactivo que é de cerca de 40 µg/L (Fazzalari, 1978).

O teste t-Student praticamente demonstra que não há diferenças entre as amostras da EVAG e da DVF.

15.2.2 Agliconas da fracção glicosilada

Os extractos da fracção glicosilada das uvas *Loureiro* permitiram a identificação e quantificação de 79 agliconas voláteis, compreendendo 4 compostos em C₆, 14 álcoois, 6 álcoois monoterpénicos, 13 óxidos e dióis monoterpénicos, 17 norisoprenóides em C₁₃, 17 fenóis voláteis, 4 ácidos gordos voláteis, 4 compostos carbonilados. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do índice de retenção com os compostos de referência puros.

Na Tabela 15-4 apresenta-se a concentração média (n=3) e o intervalo de confiança (95 %) de cada aglicona para as duas amostras da variedade *Loureiro*: LO-EVAG e LO-DVF. Todos os teores estão expressos como equivalente do 4-nonanol.

Tabela 15-4 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta *Loureiro* e teste t-Student para a comparação das médias

| | LO-EVAG | | LO-DVF | | teste t |
|---|--------------|-----|--------------|-------|---------|
| | C/(µg/L) | ± | C/(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| (E)-2-hexenal | -- | | 0,9 | 0,5 | + |
| 1-hexanol | 0,3 | 0,0 | 8,8 | 8,1 | + |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 0,1 | 0,1 | 0,8 | 0,8 | + |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 0,4 | 0,8 | 2,2 | 2,0 | + |
| total | 0,7 | | 12,7 | | |
| Álcoois | | | | | |
| 1-butanol | 0,1 | 0 | 1,8 | 2,9 | - |
| 3-metil-1-butanol | 0,3 | 0,4 | 2,3 | 2,5 | + |
| 3-metil-3-buteno-1-ol + 1-pentanol | 0,5 | 0,8 | 4,3 | 5,4 | + |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol+(Z)-2-penteno-1-ol | 0,1 | 0,1 | 3,1 | 7,8 | - |
| 1-octeno-3-ol | -- | | 0,5 | 0,5 | + |
| 1-heptanol | -- | | 0,5 | 0,5 | + |
| 1-octanol | -- | | 0,7 | 0,4 | + |
| furfural | -- | | 0,4 | 0,7 | - |
| 1-feniletanol | -- | | 1,2 | 1,2 | + |
| álcool benzílico | 22,1 | 5,7 | 134,6 | 140,9 | - |
| 2-feniletanol | 17,5 | 4,8 | 43,6 | 37,4 | - |
| total | 40,6 | | 193,0 | | |
| Álcoois monoterpénicos | | | | | |
| linalol | 7,2 | 4,2 | 75,2 | 49,6 | + |
| 4-terpineol | -- | | 0,1 | 0,1 | + |
| Ho-trienol | -- | | 1,4 | 1,5 | - |
| α-terpineol | 0,5 | 0,3 | 8,0 | 5,5 | + |
| nerol | -- | | 0,9 | 0,7 | + |
| geraniol | 0,2 | 0,3 | 0,8 | 0,5 | + |
| total | 7,9 | | 86,5 | | |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | | | | | |
| óxido furânico de linalol, <i>trans</i> - | 1,9 | 1,0 | 25,2 | 23,2 | + |
| óxido furânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,2 | 0,0 | 3,7 | 3,2 | + |
| óxido pirânico de linalol, <i>trans</i> - | 0,5 | 0,3 | 4,4 | 2,8 | + |
| óxido pirânico de linalol, <i>cis</i> - | <i>vest.</i> | | 1,1 | 0,9 | + |
| <i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol | 0,2 | 0,1 | 1,1 | 0,8 | + |

| | | | | | |
|--|-------------|------|--------------|------|---|
| 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol | 10,0 | 10,9 | 42,6 | 38,8 | + |
| hidrato de linalol | ? | | 2,1 | 1,7 | + |
| 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol | 1,8 | 2,4 | 19,4 | 17,9 | + |
| 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol | vest. | | 0,8 | 1,4 | - |
| (E)-8-hidroxilinalol | vest. | | 9,2 | 7,5 | + |
| (Z)-8-hidroxilinalol | 0,6 | 1,1 | 6,0 | 6,2 | + |
| ácido gerânico | 0,2 | 0,4 | 1,1 | 0,8 | + |
| p-1-menteno-7,8-diol | 0,5 | 0,6 | 5,1 | 7,1 | - |
| total | 15,9 | | 121,9 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| α-damascona | vest. | | 0,8 | 0,2 | + |
| β-damascona | 1,0 | 1,3 | 3,8 | 1,8 | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I | 0,1 | 0,3 | 1,6 | 3,8 | - |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II+3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III | 0,3 | 0,4 | 1,7 | 1,4 | + |
| 3-hidroxi-β-damascona | 0,2 | 0,5 | 1,6 | 1,4 | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV | -- | | vest. | | - |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionona | 0,1 | 0,2 | 0,9 | 0,4 | + |
| megastigma-7-eno-3,9-diol | 0,1 | 0,1 | 2,6 | 2,8 | - |
| 3-oxo-α-ionol | 0,9 | 0,8 | 4,1 | 1,9 | + |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol | 0,2 | 0,2 | 5,1 | 5,2 | - |
| 4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol+ 3-hidroxi-β-ionona(vest.) | -- | | 1,1 | 0,2 | + |
| 3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol | 0,4 | 0,5 | 12,8 | 47,5 | - |
| 3-oxo-α-retroinol | vest. | | -- | | - |
| 3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol | 0,3 | 0,7 | 22,6 | 46,3 | - |
| vomifoliol | vest. | | -- | | - |
| total | 3,6 | | 58,8 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | -- | | 0,6 | 0,5 | + |
| guaicol | -- | | 0,5 | 1,2 | - |
| o-cresol + fenol | -- | | 2,7 | 2,9 | + |
| p-cresol | -- | | 0,6 | 0,7 | - |
| m-cresol | -- | | 0,8 | 1,3 | + |
| eugenol | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,6 | - |
| 4-vinilguiacol | -- | | 9,9 | 17,4 | - |
| 4-vinilfenol | -- | | 0,5 | 0,2 | + |
| vanilina | -- | | 0,7 | 0,3 | + |
| vanilato de metilo | -- | | 0,4 | 0,3 | + |
| acetovanilona | 0,5 | 0,8 | 3,5 | 1,7 | + |
| zingerona | vest. | | vest. | | - |
| 2-(4'guaicil)-etanol | vest. | | 1,6 | 1,8 | + |
| álcool 3,4,5-trimetoxibenzílico | vest. | | vest. | | - |
| 2,5-dihidrobenzoato de metilo | -- | | -- | | - |
| 3,4,5-trimetoxifenol | vest. | | 3,3 | 2,2 | + |
| total | 0,6 | | 25,5 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido acético | 0,9 | 0,8 | 6,1 | 9,2 | - |
| ácido hexanóico | 0,5 | 0,3 | 1,6 | 1,0 | + |
| ácido nonanóico | 1,4 | 4,8 | -- | | - |
| ácido hexadecanóico | 13,4 | 28,9 | 6,4 | 14,1 | - |
| total | 16,2 | | 14,1 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| octanal | -- | | 0,1 | 0,0 | + |
| nonanal | -- | | 0,3 | 0,1 | + |
| 6-metil-5-hepteno-2-ona | -- | | vest. | 0,0 | - |
| benzaldeído | 0,1 | 0,2 | 1,1 | 1,5 | - |
| total | 0,1 | | 1,5 | | |
| Total | 85,7 | | 513,9 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+,-, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

As amostras provenientes de Felgueiras apresentam uma maior concentração total de compostos do que as de Arcos de Valdevez.

Pela Figura 15-2 pode-se verificar que o padrão de distribuição dos diferentes compostos, para todas as amostras, da fracção glicosilada é semelhante em cada local.

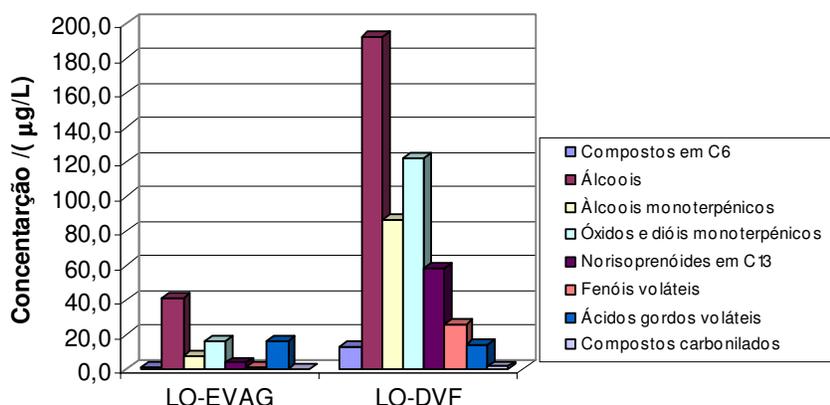


Figura 15-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta *Loureiro*.

O grupo de compostos que apresenta maior concentração para todas as amostras é o dos álcoois, seguido pelos grupos de óxidos e dióis monoterpénicos e álcoois monoterpénicos. Os outros grupos de compostos aparecem com concentrações inferiores.

Na Tabela 15-5 encontra-se representada a percentagem de cada grupo de compostos.

Tabela 15-5 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade *Loureiro*

| | LO-EVAG | LO-DVF |
|-------------------------------|---------|--------|
| Compostos em C6 | 0,9 | 2,5 |
| Álcoois | 47,4 | 37,5 |
| Álcoois monoterpénicos | 9,2 | 16,8 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 18,5 | 23,7 |
| Norisoprenóides em C13 | 4,2 | 11,4 |
| Fenóis voláteis | 0,7 | 5,0 |
| Ácidos gordos voláteis | 18,9 | 2,7 |
| Compostos carbonilados | 0,1 | 0,3 |

Dentro dos compostos em C₆, o composto que apresenta maior concentração é o 1-hexanol. Este composto tem uma percentagem mais elevada (69 % do total álcoois) nas amostras LO-DVF.

O grupo dos álcoois representa 47,4 % do total dos compostos para as amostras LO-EVAG e 37,5 % para as LO-DVF. O 2-feniletanol e o álcool benzílico são os mais abundantes, mas encontram-se abaixo do limiar de percepção, que são respectivamente de 7,5 mg/L a 200 mg/L; 900 mg/L (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991).

Dos álcoois monoterpénicos destaca-se o linalol, especialmente em amostra LO-DVF, onde se encontra acima do seu limiar de percepção de 25 µg/L (Escudero *et al.*, 2004). Os teores totais de álcoois monoterpénicos glicosilados são inferiores aos apresentados para a variedade *Syrah* (Razungles *et al.*, 1993).

Os óxidos monoterpénicos apresentam menor concentração na fracção glicosilada do que na fracção livre. No entanto, os dióis monoterpénicos estão presentes em maiores concentrações na fracção glicosilada. Mesmo assim nenhum destes compostos atinge o seu limiar de percepção.

As concentrações encontradas para os norisoprenóides em C₁₃ são inferiores às referidas por Razungles *et al.* (1993) para as variedades *Riesling*, *Sauvignon Blanc*, *Sémillon*, *Syrah*, *Chardonnay* e *Cabernet Sauvignon*. Também são inferiores às encontradas para a casta *Loureiro*, por Oliveira *et al.*, (1999).

As concentrações apresentadas para os grupos dos álcoois monoterpénicos, óxidos e dióis monoterpénicos e dos norisoprenóides em C₁₃ são inferiores aos referidos por Araújo *et al.*, (2004) para os compostos voláteis da fracção glicosilada da casta *Loureiro* da sub-região Lima.

Os restantes grupos, fenóis voláteis, ácidos gordos voláteis e compostos carbonilados, apresentam teores inferiores aos encontrados na fracção livre, não atingindo os limiares de percepção.

Ao contrário da fracção livre, aqui o teste t-Student demonstra grande diferenças ente as amostras das duas sub-regiões.

16 Caracterização da Variedade *Trajadura*

16.1 Características físico-químicas das uvas

Tal como referido no ponto 9.1.1 foram determinados, para cada vindima, o valor de pH, a acidez total, o teor em açúcares do sumo e o peso médio do bago. Aquando da preparação das amostras para extracção dos compostos voláteis, foi calculado o rendimento de obtenção do sumo, ou seja o número de mililitros de sumo clarificado por cada quilograma de uvas dilaceradas. Os valores encontrados estão registados na Tabela 16-1. Estes dados correspondem às uvas após descongelamento.

Tabela 16–1 Características gerais das uvas e dos sumos das amostras *Trajadura*

| | TR-EVAG | TR-DVF |
|-----------------------------|---------|--------|
| pH | 3.70 | 3.72 |
| acidez total*/(g/L) | 4,5 | 4,84 |
| teor em açúcares/(g/L) | 215 | 210 |
| peso médio do bago**/g | 2,07 | 2,24 |
| rendimento em mosto/(mL/kg) | 789,1 | 792 |

* expressos como ácido tartárico;**número de bagos pesados: 100

16.2 Caracterização em compostos voláteis

16.2.1 Fracção livre

A fracção livre dos extractos das uvas *Trajadura* obtidos e analisados como descrito em 9.2.1, permitiu a identificação e quantificação de 52 compostos aromáticos entre os quais 7 compostos em C₆, 13 álcoois, 4 álcoois monoterpénicos, 4 óxidos e dióis monoterpénicos, 2 norisoprenóides em C₁₃, 10 fenóis voláteis, 7 ácidos gordos voláteis e 5 compostos carbonilados. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do índice de retenção com os de substâncias de referência puras. A distribuição dos compostos pelos diferentes grupos foi realizada segundo as famílias químicas e pela importância destes no aroma.

Na Tabela 16-2 encontram-se os resultados obtidos para as amostras, com o valor médio da concentração (n=3) e respectivo intervalo de confiança (95 %) para todos os compostos, estando as concentrações expressas como equivalentes de 4-nonanol.

Os compostos em C₆ constituem para todas as amostras, o grupo mais abundante. Eles representam 87,8 % do total da fracção livre nas amostras *Trajadura* da EVAG e 87,5 % nas da DVF. Tal como foi referido no ponto 6.2.2, estes compostos,

de aroma herbáceo têm um limiar de percepção relativamente baixo, contribuindo significativamente para o aroma dos sumos de uva. Os dois compostos que maior concentração apresentam em todas as amostras são o hexanal e o (*E*)-2-hexenal, encontrando-se muito acima dos limiares de percepção, que são respectivamente, 4,5 µg/L e 17 µg/L (Fazzalari, 1978). O (*E*)-2-hexeno-1-ol também representa teores importantes: 233µg/L para as amostras da EVAG e 270,4 µg/L para as amostras da DVF, mas mesmo assim não atinge o seu limiar de percepção de 6 700 µg/L (Fazzalari, 1978). O 1-hexanol também representa valores elevados (200,3 µg/L - TR-EVAG; 238,8 µg/L – TR-DVF), mas estes encontram-se abaixo do seu limiar de percepção, 8 000 µg/L (Escudero *et al.*, 2004).

Observando a Figura 16-1 verifica-se que o padrão de distribuição dos diferentes grupos é semelhante para cada amostra. Os compostos em C₆ não estão representados na figura, devido aos seus elevados teores que dificultariam a visualização dos outros grupos de compostos.

Excluindo os compostos em C₆ as percentagens dos restantes grupos distribuem-se como assinalado na Tabela 16-3.

Tabela 16-2 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção livre do aroma das uvas da casta *Trajadura* e teste t-Student para a comparação das médias

| | TR-EVAG | | TR-DVF | | teste t |
|--------------------------------------|---------------|-------|---------------|-------|---------|
| | C/(µg/L) | ± | C/(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| hexanal | 711,5 | 269,2 | 801,7 | 172,2 | - |
| (<i>E</i>)-2-hexenal | 1131,4 | 450,3 | 1416,6 | 289 | - |
| 1-hexanol | 200,3 | 65,6 | 238,8 | 58,8 | - |
| (<i>E</i>)-3-hexeno-1-ol | 2,3 | 0,8 | 3,6 | 1,1 | + |
| (<i>Z</i>)-3-hexeno-1-ol | 21,3 | 7,7 | 27,2 | 8,4 | - |
| (<i>E</i>)-2-hexeno-1-ol | 233,0 | 73,4 | 270,4 | 64,5 | - |
| (<i>Z</i>)-2-hexeno-1-ol | 2,2 | 1,1 | 3,7 | 3,1 | - |
| total | 2301,9 | | 2762,1 | | |
| Álcoois | | | | | |
| 1-penteno-3-ol | 0,9 | 0,5 | 1,8 | 0,9 | + |
| 4-metil-2-pentanol | 1,5 | 0,7 | 2,9 | 0,9 | + |
| 3-metil-1-butanol | 36,3 | 12,7 | 25,7 | 8,7 | + |
| 3-metil-3-buteno-1-ol + 1-pentanol | 2,7 | 1,2 | 5,4 | 2,2 | + |
| (<i>Z</i>)-2-penteno-1-ol | 4,2 | 2,4 | 9,5 | 3,5 | - |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | - |
| 1-octeno-3-ol | 1,3 | 0,3 | 2,2 | 0,6 | + |
| 1-octanol | 0,9 | 0,1 | 1,0 | 0,4 | - |
| álcool benzílico | 43,5 | 17,4 | 61,2 | 27,6 | - |
| 2-feniletanol | 51,7 | 3,6 | 51,5 | 19,0 | - |
| 2-fenoxietanol | 0,6 | 0,4 | 7,9 | 2,6 | - |
| total | 143,9 | | 169,4 | | |
| Álcoois monoterpénicos | | | | | |
| linalol | <i>vest.</i> | | -- | | - |
| citronelol | 0,7 | 0,8 | 1,8 | 0,2 | + |
| nerol | 0,8 | 0,6 | 2,1 | 1,1 | + |
| geraniol | 34,5 | 23,8 | 38,7 | 14,9 | - |
| total | 36,0 | | 42,6 | | |
| Oxidos e dióis monoterpénicos | | | | | |
| α-tujona | 0,9 | 0,6 | -- | | + |
| 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol | 0,3 | 0,3 | -- | | + |

| | | | | | |
|---|---------------|------|---------------|------|---|
| (E)-8-hidroxilinalol | 0,6 | 0,3 | -- | | + |
| ácido gerânico | 1,8 | 1,9 | -- | | + |
| total | 3,6 | | 0,0 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| 3-oxo- α -ionol | 0,5 | 0,3 | vest. | | - |
| 3-hidroxi- β -ionona | 0,9 | 0,4 | -- | | + |
| total | 1,4 | | 0,0 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0,3 | + |
| guaicol | 0,9 | 0,2 | 2,2 | 2,6 | - |
| <i>o</i> -cresol + fenol | 2,1 | 0,7 | 7,9 | 2,6 | + |
| <i>p</i> -cresol | 0,6 | 0,1 | 1,0 | 1,2 | - |
| <i>m</i> -cresol | -- | | 0,6 | 0,7 | + |
| eugenol | 0,7 | 0,5 | 1,2 | 1 | - |
| vanilina | 3 | 1,6 | 4,9 | 2,1 | + |
| acetovanilona | 0,4 | 0,1 | 1,3 | 1,1 | - |
| siringaldeído | 0,3 | 0,3 | 6,3 | 12,7 | + |
| total | 8,1 | | 25,8 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido acético | 1,3 | 0,5 | ? | | + |
| ácido hexanóico | 69 | 47,6 | 77,3 | 29,7 | - |
| ácido (E)-2-hexenóico | 26,1 | 30,7 | 23,8 | 10,5 | - |
| ácido octanóico | 1,1 | 1,3 | 0,8 | 1 | - |
| ácido nonanóico | 1,4 | 0,9 | 2,3 | 2 | - |
| ácido decanóico | 0,3 | 0,7 | 4,4 | 2 | + |
| ácido hexadecanóico | 2,2 | 0,7 | 14,9 | 12,3 | + |
| total | 101,4 | | 123,5 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| octanal | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | - |
| nonanal | 0,7 | 0,5 | 2,1 | 0,3 | + |
| 6-metil-5-hepteno-2-ona | 0,7 | 0,5 | 1,6 | 0,5 | + |
| benzaldeído | 1,8 | 1,1 | 2,7 | 0,8 | + |
| feniletanal | 22,8 | 6,7 | 27,1 | 6,9 | - |
| total | 26,3 | | 33,7 | | |
| Total | 2622,6 | | 3157,1 | | |
| Total - Compostos em C₆ | 320,7 | | 395,0 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+, -, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

As amostras provenientes de Felgueiras apresentam uma maior concentração total de compostos da fracção livre do que as de Arcos de Valdevez.

O grupo dos álcoois representa 44,9 % do total dos compostos para as amostras TR-EVAG e 42,9 % para as TR-DVF. O 2-feniletanol e o álcool benzílico são os mais abundantes, mas encontram-se abaixo do limiar de percepção, que são respectivamente de 7,5 mg/L a 200 mg/L e de 900 mg/L (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991).

Os álcoois monoterpénicos contribuem com 11,2 % para as amostras dos Arcos de Valdevez e 10,8 % para as de Felgueiras. O geraniol é o composto mais abundante representando acerca de 93,5 % dos álcoois monoterpénicos. Os teores encontrados (34,5 μ g/L – TR-EVAG e 38,7 μ g/L – TR-DVF) estão perto ou acima do seu limiar de percepção que é cerca de 36 μ g/L (Escudero *et al.*, 2004). Todos os outros terpenóis apresentam teores bastante modestos.

Tabela 16-3 Percentagem de cada grupo de compostos voláteis da fracção livre das uvas (exceptuando os compostos em C₆), nas duas amostras da variedade *Trajadura*

| | TR-EVAG | TR-DVF |
|------------------------------------|---------|--------|
| Álcoois | 44,9 | 42,9 |
| Álcoois monoterpénicos | 11,2 | 10,8 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 1,1 | 0,0 |
| Norisoprenóides em C ₁₃ | 0,4 | 0,0 |
| Fenóis voláteis | 2,5 | 6,5 |
| Ácidos gordos voláteis | 31,6 | 31,3 |
| Compostos carbonilados | 8,2 | 8,5 |

O ácido hexanóico (69,0 µg/L – TR-EVAG; 77,3 µg/L – TR-DVF) é o composto mais abundante para o grupo dos ácidos. Mesmo assim tem teores abaixo do seu limiar de percepção, 8 mg/L (Etiévant, 1991).

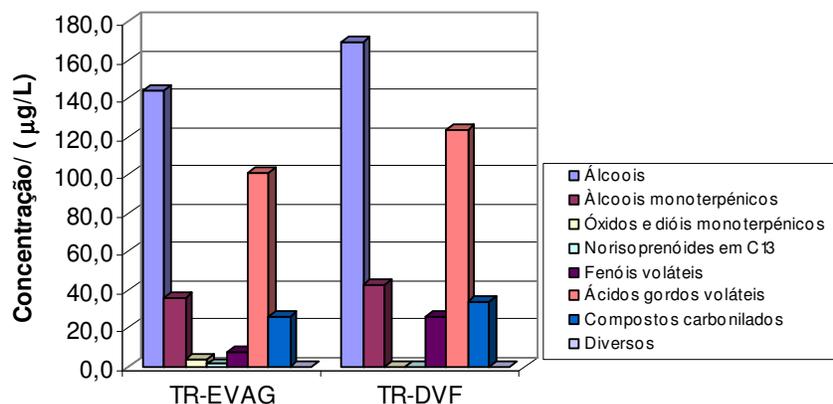


Figura 16-1 Teores dos compostos da fracção livre do aroma (excepto compostos em C₆) das uvas da casta *Trajadura*.

Não foram encontrados óxidos e dióis monoterpénicos nas amostras provenientes de Felgueiras. Nas amostras dos Arcos de Valdevez os teores encontrados são pequenos com um total de 3,6 µg/L.

Foram identificados dois norisoprenóides em C₁₃ para as amostras DVF, mas em teores vestigiais.

Os compostos carbonilados representam 8,2 % dos totais dos compostos (excepto compostos em C₆) na fracção livre das amostras provenientes de Arcos de Valdevez e 8,5 % das de Felgueiras. O composto mais abundante é o feniletanal (22,8 µg/L – TR-EVAG; 27,1 µg/L – TR-DVF), mas estes valores estão abaixo do seu limiar de percepção, 40 µg/L (Fazzalari, 1978).

O teste t-Student demonstra algumas diferenças entre as amostra da EVAG e da DVF, particularmente no que respeita aos grupos dos óxidos e dióis monoterpénicos e dos fenóis voláteis.

16.2.2 Agliconas da fracção glicosilada

Os extractos da fracção glicosilada das uvas *Trajadura* permitiram a identificação e quantificação de 67 agliconas voláteis, compreendendo 4 compostos em C₆, 11 álcoois, 5 álcoois monoterpénicos, 9 óxidos e dióis monoterpénicos, 14 norisoprenóides em C₁₃, 16 fenóis voláteis, 4 ácidos gordos voláteis e 4 compostos carbonilados. Todos foram identificados por comparação do espectro de massas e do índice de retenção com os de compostos de referência puros.

Na Tabela 16-4 apresenta-se a concentração média (n=3) e o intervalo de confiança (95 %) de cada aglicona para as duas amostras da variedade *Trajadura*. Todos os teores estão expressos como equivalentes de 4-nonanol.

Pela Figura 16-2 pode-se verificar que o padrão de distribuição dos diferentes compostos, para todas as amostras da fracção glicosilada é semelhante em cada local.

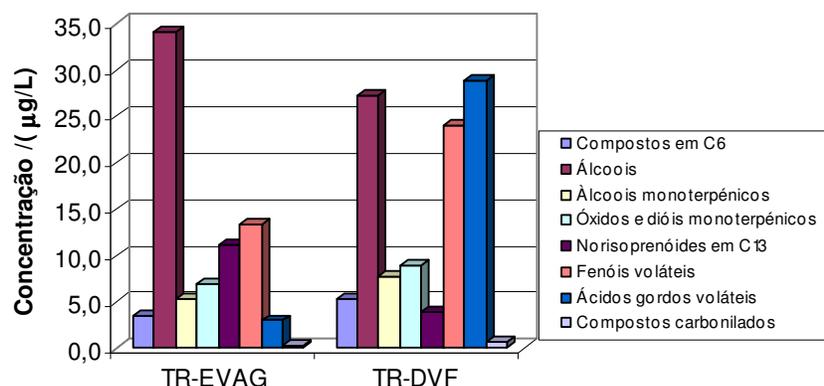


Figura 16-2 Teores das agliconas voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta *Trajadura*.

O grupo dos álcoois representa 43,8 % do total dos compostos para as amostras TR-EVAG e 25,6 % para as TR-DVF. O 2-feniletanol (11,5 µg/L – TR-EVAG e 10,4 µg/L – TR-DVF) e o álcool benzílico (20 µg/L – TR-EVAG e 15 µg/L – TR-DVF) são os mais abundantes, mas encontram-se abaixo do limiar de percepção, que são respectivamente de 7,5 mg/L a 200 mg/L e de 900 mg/L (Fazzalari, 1978; Etiévant, 1991).

No grupo dos ácidos, o componente mais abundante é o ácido hexadecanóico (só para amostras DVF). Dos fenóis voláteis, o 2,5-dihidrobenzoato de metilo é o composto mais abundante, mas mesmo assim os teores de todos os fenóis são baixos e nenhum deles aparenta atingir o seu limiar de percepção.

Tabela 16-4 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) dos compostos voláteis da fracção glicosilada do aroma das uvas da casta *Trajadura* e teste t-Student para a comparação das médias

| | TR-EVAG | | TR-DVF | | teste t |
|--|-------------|------|-------------|------|---------|
| | C(µg/L) | ± | C(µg/L) | ± | |
| Compostos em C₆ | | | | | |
| (E)-2-hexenal | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,7 | - |
| 1-hexanol | 2,0 | 1,6 | 2,4 | 2,1 | - |
| (Z)-3-hexeno-1-ol | 0,2 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | - |
| (E)-2-hexeno-1-ol | 1,2 | 1,0 | 2,2 | 2,0 | - |
| total | 3,5 | | 5,4 | | |
| Álcoois | | | | | |
| 1-butanol | 0,6 | 0,6 | -- | | + |
| 3-metil-1-butanol | 0,5 | 0,6 | 0,3 | 0,3 | - |
| 3-metil-3-buteno-1-ol + 1-pentanol | 0,5 | 0,3 | 0,5 | 0,6 | - |
| 3-metil-2-buteno-1-ol + 2-heptanol | 0,3 | 0,2 | 0,4 | 0,3 | - |
| 1-octeno-3-ol | 0,3 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | - |
| 1-octanol | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | - |
| 1-feniletanol | -- | | 0,4 | 0,4 | + |
| álcool benzílico | 20,0 | 14,5 | 15,0 | 10,0 | - |
| 2-feniletanol | 11,5 | 8,8 | 10,4 | 10,8 | - |
| total | 34,0 | | 27,3 | | |
| Álcoois monoterpénicos | | | | | |
| linalol | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | - |
| α-terpineol | 0,5 | 0,4 | 0,6 | 0,6 | - |
| citronelol | vest. | | 0,2 | 0,1 | + |
| nerol | 1,1 | 0,5 | 0,6 | 0,4 | + |
| geraniol | 3,6 | 3,3 | 6,1 | 4,0 | - |
| total | 5,4 | | 7,8 | | |
| Oxidos e dióis monoterpénicos | | | | | |
| óxido furânico de linalol, <i>trans</i> - | 0,1 | 0,1 | -- | | + |
| óxido furânico de linalol, <i>cis</i> - | 0,1 | 0,1 | -- | | - |
| <i>exo</i> -2-hidroxi-1,8-cineol | 0,3 | 0,2 | 1,3 | 0,8 | + |
| hidrato de citronelol | -- | | 1,4 | 0,4 | + |
| 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | - |
| (E)-8-hidroxilinalol | 0,3 | 0,4 | -- | | - |
| (Z)-8-hidroxilinalol | 3,7 | 3,0 | 3,6 | 2,5 | - |
| ácido gerânico | 1,6 | 2,0 | 2,0 | 2,7 | - |
| <i>p</i> -1-menteno-7,8-diol | 0,4 | 0,4 | -- | | + |
| total | 7,0 | | 8,9 | | |
| Norisoprenóides em C₁₃ | | | | | |
| α-damascona | 0,6 | 0,7 | 2,3 | 0,9 | + |
| β-damascona | 5,1 | 3,7 | 13,0 | 4,6 | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I | 0,6 | 0,6 | vest. | | + |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II+3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III | 1,6 | 1,4 | 1,7 | 1,9 | - |
| 3-hidroxi-β-damascona | 1,7 | 1,8 | -- | | - |
| 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV | vest. | | -- | | - |
| megastigma-7-eno-3,9-diol | 0,4 | 0,7 | -- | | - |
| 3-oxo-α-ionol | 4,5 | 2,0 | 0,9 | 1,5 | + |
| 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol | 0,8 | 1,1 | -- | | - |
| 4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol+ 3-hidroxi-β-ionona (vest.) | 0,2 | 0,1 | 1,3 | 0,6 | + |
| 3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol | 0,6 | 0,7 | -- | | - |
| 3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol | 0,7 | 1,0 | -- | | - |
| total | 11,1 | | 3,9 | | |
| Fenóis voláteis | | | | | |
| salicilato de metilo | 0,5 | 0,4 | 1,5 | 1,4 | + |
| <i>o</i> -cresol + fenol | 0,4 | 0,3 | 1,5 | 0,7 | + |
| <i>p</i> -cresol | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | - |
| <i>m</i> -cresol | 0,1 | 0,3 | vest. | | - |
| eugenol | 0,8 | 0,3 | 0,7 | 0,7 | - |
| 4-vinilguiacol | 1,0 | 1,5 | -- | | - |
| 4-vinilfenol | 0,2 | 0,1 | -- | | + |
| vanilina | 0,5 | 0,9 | 2,5 | 0,1 | + |
| vanilato de metilo | 0,2 | 0,1 | 1,1 | 1,7 | - |
| acetovanilona | 1,8 | 2,7 | 2,0 | 1,0 | - |
| 3,4-dimetoxifenol | vest. | | -- | | - |

| | | | | | |
|--------------------------------|-------------|-----|--------------|------|---|
| zingerona | 0,6 | 0,1 | 0,8 | 0,9 | - |
| 2-(4'guaicil)-etanol | 0,5 | 0,8 | -- | | - |
| 2,5-dihidrobenczoato de metilo | 5,8 | 5,8 | 13,8 | 26,3 | - |
| 3,4,5-trimetoxifenol | 0,9 | 0,7 | -- | | + |
| total | 13,3 | | 24,1 | | |
| Ácidos gordos voláteis | | | | | |
| ácido acetico | 0,5 | 0,7 | 1,0 | 1,3 | - |
| ácido hexanóico | 1,4 | 1,9 | 12,1 | 7,9 | + |
| ácido nonanóico | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | - |
| ácido hexadecanóico | 0,7 | 0,9 | 15,4 | 9,5 | + |
| total | 3,0 | | 28,9 | | |
| Compostos carbonilados | | | | | |
| octanal | -- | | 0,1 | 0,1 | - |
| nonanal | 0,2 | 0,2 | 0,5 | 0,4 | - |
| 6-metil-5-hepteno-2-ona | -- | | 0,1 | 0,1 | + |
| benzaldeído | 0,1 | 0,1 | -- | | + |
| total | 0,3 | | 0,7 | | |
| Total | 77,6 | | 106,9 | | |

--, não detectado nas condições de análise

vest., vestígios

?, impossível identificar devido a co-eluição com outro composto

+,-, teste t-Student: + amostras iguais; - amostras diferentes.

Aqui verifica-se o mesmo que para o caso dos compostos de fracção livre: as amostras provenientes de Felgueiras apresentam uma concentração total de compostos maior do que a dos Arcos de Valdevez.

O grupo de compostos que apresenta maior concentração para todas as amostras é o dos álcoois, seguido pelos grupos dos ácidos gordos voláteis e dos fenóis voláteis.

Na Tabela 16-5 encontra-se representada a percentagem de cada grupo de compostos.

Tabela 16-5 Percentagem de cada grupo de agliconas voláteis da fracção glicosilada das uvas nas duas amostras da variedade *Trajadura*

| | TR-EVAG | TR-DVF |
|------------------------------------|---------|--------|
| Compostos em C ₆ | 4,6 | 5,0 |
| Álcoois | 43,8 | 25,6 |
| Álcoois monoterpénicos | 7,0 | 7,2 |
| Óxidos e dióis monoterpénicos | 9,0 | 8,3 |
| Norisoprenóides em C ₁₃ | 14,3 | 3,6 |
| Fenóis voláteis | 17,1 | 22,5 |
| Ácidos gordos voláteis | 3,9 | 27,0 |
| Compostos carbonilados | 0,4 | 0,7 |

Apesar dos teores dos álcoois monoterpénicos serem muito inferiores e nenhum composto atinge o limiar de percepção, o geraniol tal como na fracção livre representa o teor mais elevado (67 % – TR-EVAG; 79 % – TR-DVF). Os óxidos e dióis monoterpénicos representam valores superiores aos da fracção livre desta casta. A metade dos norisoprenóides em C₁₃ identificados na fracção glicosilada, não está presente nas amostras provenientes de Felgueiras. O teste t-Student demonstra poucas diferenças entre as amostras da EVAG e da DVF.

17 Descriminação das Variedades

Como já foi referido no ponto 7, um dos objectivos deste trabalho foi o de tentar estabelecer o perfil em componentes voláteis de origem varietal de cada uma das castas em estudo (*Alvarinho, Arinto, Avesso, Azal, Batoca, Loureiro e Trajadura*), na tentativa de as poder diferenciar.

Neste sentido, de acordo com alguns trabalhos anteriormente realizados (Oliveira, 2000; Oliveira *et al.*, 2004 e 2006), terão especial interesse os compostos monoterpénicos da fracção livre e da fracção glicosilada, os norisoprenóides em C₁₃ da fracção glicosilada e os álcoois em C₆ da fracção livre dos vinhos, particularmente o (*E*)-3-hexenol e o (*Z*)-3-hexenol.

17.1 Compostos monoterpénicos da fracção livre

Os extractos da fracção livre das uvas das sete castas brancas permitiram a identificação e a quantificação de 18 compostos terpénicos, incluindo álcoois, óxidos e dióis. Comparando as concentrações totais dos compostos monoterpénicos de cada casta verificou-se, para as amostras provenientes de Arcos de Valdevez, que o *Loureiro* é a casta mais rica seguida pelo *Alvarinho*, o *Arinto*, a *Trajadura*, o *Avesso*, o *Azal* e a *Batoca*. Para as amostras provenientes de Felgueiras a sequência é quase igual. O *Loureiro* é a casta mais rica seguindo-se o *Arinto*, o *Alvarinho*, a *Trajadura*, o *Avesso*, o *Azal* e a *Batoca*.

A casta *Loureiro* mostra o seu perfil típico (Oliveira, 2000; Oliveira *et al.*, 2004). O composto mais abundante é o linalol com 57,1 % do total dos monoterpénicos para as amostras EVAG e 49,5 % para as da DVF. Como foi já dito no ponto 15.2.1 o linalol encontra-se acima do seu limiar de percepção, pelo que se trata de uma variedade aromática (Oliveira, 2000; Oliveira *et al.*, 2000b). O segundo composto é o óxido pirânico de linalol, *trans*- representando 25,7 % para as amostras EVAG e 24,5 % para as de DVF. Depois aparece o óxido pirânico de linalol, (forma *cis*-) com percentagens de 7,3 % do total monoterpénicos das amostras provenientes de Arcos de Valdevez e 9,5 % do das de Felgueiras. Os teores totais dos compostos monoterpénicos da fracção livre representados para a casta *Loureiro* são comparáveis com os já referidos por Oliveira *et al.*, (2000b). Na Figura 17-1 estão representados os perfis monoterpénicos das variedades *Alvarinho, Arinto, Avesso, Azal, Batoca, Loureiro e Trajadura* referentes à fracção livre do aroma das uvas.

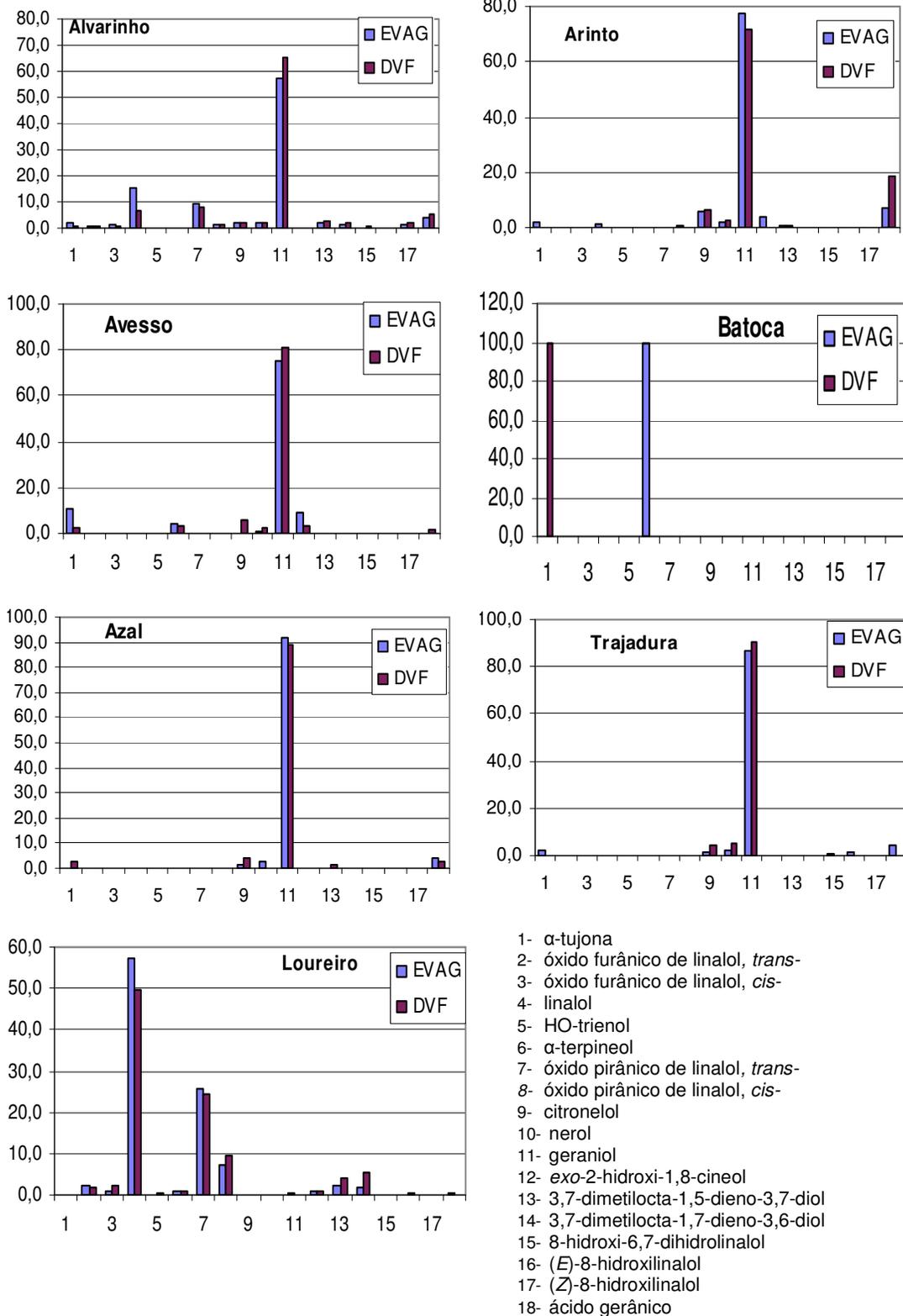


Figura 17-1 Perfil monoterpénico da fracção livre das variedades *Alvarinho*, *Arinto*, *Avesso*, *Azal*, *Batoca*, *Loureiro* e *Trajadura* (cada coluna corresponde à contribuição em percentagem de cada composto na concentração tota).

O componente mais abundante para casta *Alvarinho* é o geraniol com valores de 66,8 % do total dos compostos monoterpênicos – amostras EVAG e 65,5 % – amostras DVF. O linalol também está presente, mas em quantidades mais modestas (11,8 % – AL-EVAG; 6,4 % – AL-DVF). Os teores totais das monoterpenos da fracção livre representados para a casta *Alvarinho* são comparáveis aos já referidos por Oliveira *et al.* (2000b).

Para as castas *Arinto*, *Avesso*, *Azal* e *Trajadura*, o componente mais abundante é também o geraniol.

A casta *Arinto* identifica-se também pelos teores mais elevados de citronelol, que representa 6 % do total dos monoterpenos das amostras da EVAG e 6,1 % do das da DVF. Também o ácido gerânico está representado com uma percentagem elevada (7,2 % - AR-EVAG; 18,8 % - AR-DVF).

A variedade *Avesso*, quando comparada com as restantes castas, demonstra valores mais elevados de α -tujona (10,6 % -AV-EVAG; 2,8 %-AV-DVF). Esta casta diferencia-se ainda da *Trajadura*, do *Arinto* e do *Alvarinho* pelos baixos teores totais de compostos monoterpênicos.

De ponto de vista do número de compostos monoterpênicos encontrados na fracção livre, a *Batoca* é a casta mais pobre.

Em suma: analisando o perfil monoterpênico da fracção livre das uvas das sete castas, pode-se considerar que formam três grupos. O primeiro grupo apenas inclui a casta *Loureiro*, sendo caracterizado pela abundância do linalol seguido pelos seus óxidos pirânicos; a casta *Loureiro* é facilmente diferenciada pelo seu teor em linalol. O segundo grupo inclui as castas *Alvarinho*, *Arinto*, *Avesso*, *Azal* e *Trajadura*, caracterizando-se pela maior abundância relativa de geraniol. O terceiro grupo inclui a *Batoca*, pois esta casta praticamente não possui monoterpenos na fracção livre.

Na Figura 17-2 está representada o agrupamento hierárquico de *clusters* para as 7 castas das duas regiões. Observando a dendograma verifica-se que as amostras da cada casta, provenientes dos dois locais em estudo, são muito parecidas. Embora se verifique uma divisão das amostras em três grupos, um constituído pelo *Loureiro* EVAG e DVF, outro pelas as castas *Arinto* e *Alvarinho* e o terceiro grupo inclui as castas *Avesso*, *Azal*, *Batoca* e *Trajadura*. As amostras dentro de cada grupo têm uma semelhança maior do que 75 %.

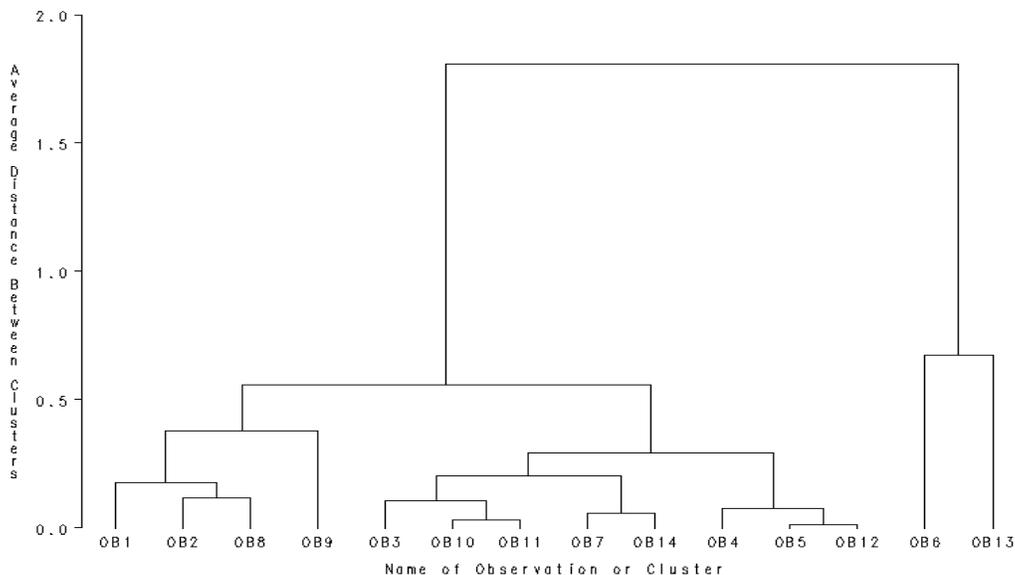


Figura 17-2 Dendrograma para os compostos monoterpénicos da fracção livre (OB1 – AL-EVAG; OB2 – AR-EVAG; OB3 – AV-EVAG; OB4 – AZ-EVAG; OB5 – BA-EVAG; OB6 – LO-EVAG; OB7 – TR-EVAG; OB8 – AL-DVF; OB9 – AR-DVF; OB10 – AV-DVF; OB11 – AZ-DVF; OB12 – BA-DVF; OB13 – LO-DVF; OB14 – TR-DVF).

Com o objectivo de confirmar os resultados obtidos pela representação do perfil monoterpénico (Figura 17-1) e pelo agrupamento hierárquico de *clusters* (Figura 17-2), procedeu-se ainda à análise de componentes principais.

Na Figura 17-3 está representada a distribuição das 7 castas da EVAG num plano definido pelos dois primeiros componentes principais obtidos, que representam 75,19 % do total da variância inicial; o primeiro componente principal (Prin 1) acumula 51,11 % e o segundo componente principal (Prin 2) representa 24,08 %. Observando a Figura 17-3 verifica-se que as 7 castas podem ser separadas em 3 grupos (como já foi demonstrado pelo dendrograma). O grupo 1 é constituído apenas pela casta *Loureiro*, com a contribuição maioritária do linalol, do HO-trienol, do α -terpineol, dos óxidos furânicos e pirânicos de linalol, do 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol e do 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol. O segundo grupo é constituído pelas castas *Trajadura*, *Avesso*, *Azal* e *Batoca*. Os compostos voláteis que identificam este grupo são o (*E*)-8-hidroxilinalol e o 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol. No terceiro grupo estão as castas *Arinto* e *Alvarinho*. Os monoterpénos que mais contribuem para o agrupamento destas duas castas são o citronelol, o nerol, o geraniol, o ácido gerânico e o Z-8-hidroxilinalol.

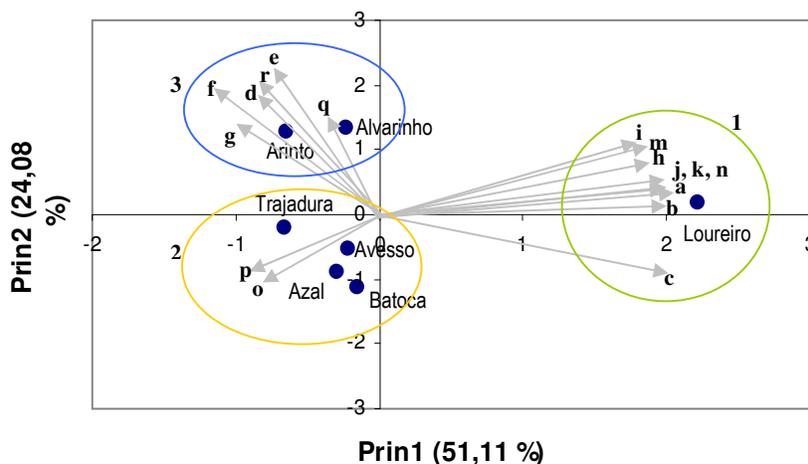


Figura 17-3 Análise de Componentes Principais aplicada aos compostos monoterpênicos da fração livre das 7 castas de EVAG (**a**-linalol, **b**- HO-trienol, **c**- α -terpineol, **d**-citronelol, **e**- nerol, **f**- geraniol, **g**- α -tujona, **h**- óxido furânico de linalol, *trans*-, **i**- óxido furânico de linalol, *cis*-, **j**- óxido pirânico de linalol, *trans*-, **k**- óxido pirânico de linalol, *cis*-, **l**- *exo*-2-hidroxi-1,8-cineol, **m**-3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol, **n**-3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol, **o**-8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol, **p**- (*E*)-8-hidroxilinalol, **q**-(*Z*)-8-hidroxilinalol, **r**-ácido gerânico)

Na Figura 17-4 está representada a distribuição das 7 castas da DVF num plano definido pelos dois primeiros componentes principais, que representam 87,36 % da variância inicial. O primeiro componente principal (Prin 1) acumula 67,76 % e o segundo componente principal (Prim 2) representa 19,60 %. A Figura 17-4 permite visualizar a separação das castas em 4 grupos, mais um do que no caso das amostras da EVAG. No entanto, tal como como caso da EVAG, a casta *Loureiro* continua perfeitamente destacada das restantes, sendo praticamente os mesmos monoterpênicos a contribuir para a discriminação, i.e., o linalol, o HO-trienol, o α -terpineol, os óxidos pirânicos (*trans*- e *cis*-) de linalol e os óxidos furânicos (*trans*- e *cis*-) de linalol, o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol, o 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol, o *exo*-2-hidroxi-1,8-cineol e o 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol. O segundo grupo é constituído pelas castas *Avesso*, *Azal* e *Batoca*. O composto volátil que identifica este grupo é o α -tujona. O terceiro grupo é constituído pelas castas *Trajadura* e *Alvarinho*, sendo identificado principalmente pelo (*Z*)-8-hidroxilinalol. O quarto grupo é constituído apenas pela casta *Arinto*. Os compostos mais importantes para a identificação deste grupo são o citronelol, o nerol, o geraniol e o ácido gerânico.

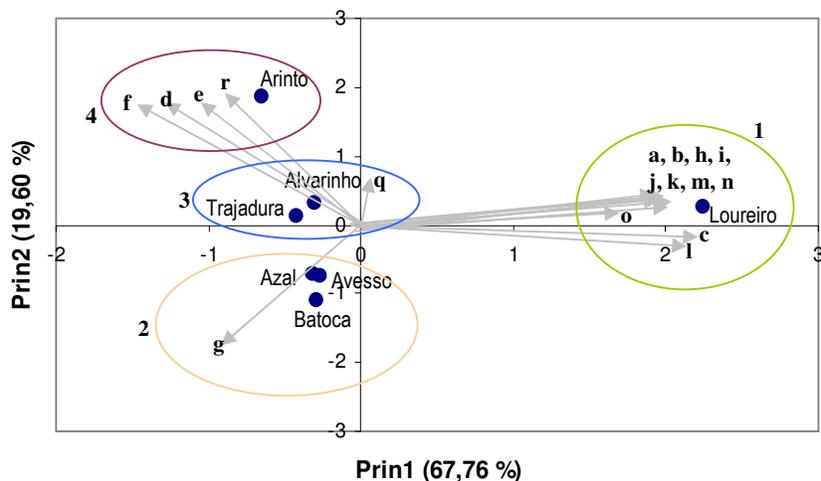


Figura 17-4 Análise de Componentes Principais aplicada aos monoterpenos da fracção livre das 7 castas da DVF (**a**-linalol, **b**-HO-trienol, **c**- α -terpineol, **d**-citronelol, **e**-nerol, **f**-geraniol, **g**- α -tujona, **h**-óxido furânico de linalol, *trans*-, **i**-óxido furânico de linalol, *cis*-, **j**-óxido pirânico de linalol, *trans*-, **k**-óxido pirânico de linalol, *cis*-, **l**-*exo*-2-hidroxi-1,8-cineol, **m**-3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol, **n**-3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol, **o**-8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol, **p**- (*E*)-8-hidroxilinalol, **q**-(*Z*)-8-hidroxilinalol, **r**-ácido gerânico)

Em ambos os casos, tal como já se havia verificado na Figura 17-1, que representa o perfil monoterpénico, o primeiro componente principal que representa a maior parte da variância inicial distingue claramente a casta *Loureiro* das restantes 6 variedades. O componente 2, menos discriminante, permite distinguir 2 grupos no caso da EVAG e e 3 grupos no caso da DVF. De qualquer modo, as castas *Avesso*, *Azal* e *Batoca* são muito parecidas e diferentes das restantes três (*Trajadura*, *Arinto* e *Alvarinho*) embora a *Trajadura* esteja numa posição intermédia.

17.2 Compostos monoterpénicos e norisoprenóides em C₁₃ da fracção glicosilada das uvas

Os extractos da fracção glicosilada das uvas das sete castas permitiram a identificação e quantificação de 39 compostos terpénicos e norisoprenóides em C₁₃.

Comparando as concentrações totais dos monoterpenos de cada casta, verificou-se para as amostras provenientes de Arcos de Valdevez que o *Alvarinho* é a casta mais rica, seguindo-se o *Loureiro*, o *Arinto*, o *Avesso*, a *Trajadura*, o *Azal* e a *Batoca*. Para as amostras provenientes de Felgueiras a sequência é diferente; só a casta *Alvarinho* permanece em primeiro lugar no que respeita à concentração total, seguindo-se o *Loureiro*, a *Batoca*, o *Azal*, o *Arinto*, o *Avesso* e, por fim, a *Trajadura*. Na Figura 17-5 está representado o perfil monoterpénicos das 7 variedades referentes à fracção glicosilada do aroma das uvas.

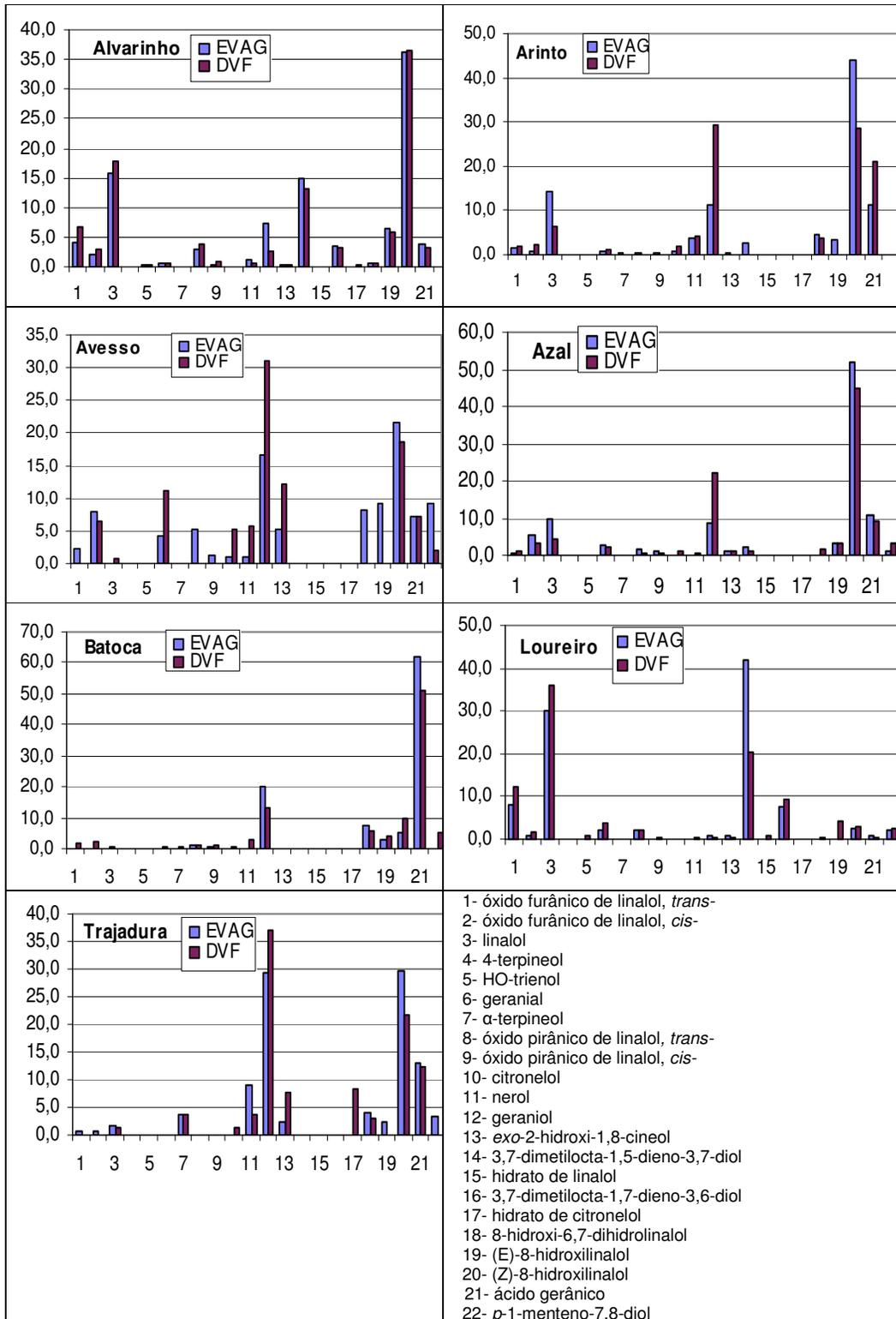


Figura 17-5 Perfil monoterpénico da fracção glicosilada das variedades *Alvarinho*, *Arinto*, *Avesso*, *Azal*, *Batoca*, *Loureiro* e *Trajadura* (cada coluna corresponde à contribuição, em percentagem, de cada composto na concentração total).

Observando o perfil monoterpénico da fracção glicosilada as castas podem ser divididas em 3 grupos: o grupo 1 é constituído pela casta *Loureiro*; grupo 2 pela casta *Alvarinho* e grupo 3 é constituído pelas restantes das variedades.

A casta *Loureiro* mostra o seu típico perfil aromático (Oliveira *et al.*, 2004; Oliveira, 2000). O composto mais abundante é o linalol com 30,9 % do total dos monoterpenos para as amostras da EVAG e 37 % para as da DVF. Na fracção glicosilada o linalol encontra-se acima do seu limiar de percepção, mas só no caso das amostras da DVF. O óxido monoterpénico mais abundante é o óxido furânico de linalol, *trans*- representando 8,2 % para as amostras da EVAG e 12,4 % para as da DVF. Dos dióis monoterpénicos, o mais abundante é o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol com 43 % do total dos compostos monoterpénicos para as amostras provenientes de Arcos de Valdevez e 21 % para as de Felgueiras. No caso do LO-EVAG, o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol representa uma percentagem maior do que o linalol. Os resultados obtidos para a casta *Loureiro* estão de acordo com os publicados por Oliveira *et al.* (2004).

O álcool monoterpénico mais abundante para a casta *Alvarinho* é o linalol (ao contrário da fracção livre onde o álcool monoterpénico mais abundante era o geraniol). O componente que representa a maior percentagem total dos compostos monoterpénicos é o (*Z*)-8-hidroxilinalol. Dos norisoprenóides em C₁₃ é bem notável a presença de 3-oxo- α -ionol (27,9 %-AL – EVAG; 35,3 % – AL-DVF) e 3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol (22,4 % – AL-EVAG; 16 % – AL-DVF).

Na fracção glicosilada, a casta *Arinto* apresenta um perfil aromático muito mais rico em compostos do que a fracção livre. Tal como na fracção livre, o geraniol é mais abundante do que o linalol, o que está de acordo com o publicado por Cabrita *et al.* (2006). No caso das amostras AR-EVAG o linalol demonstra uma leve predominância. Tal como para o caso da casta *Alvarinho*, também aqui o composto que representa a maior percentagem do total dos compostos monoterpénicos é o (*Z*)-8-hidroxilinalol (44 % – AR-EVAG; 28,5 % – AR-DVF). Também o ácido gerânico apresenta uma percentagem elevada (11,2 % – AR-EVAG; 20,9 % – AR-DVF). No que respeita aos norisoprenóides em C₁₃, o composto mais abundante é a β -damascona (19,3 % – AR-EVAG; 27,8 % – AR-DVF).

A casta *Avesso* não apresenta níveis importantes de álcoois monoterpénicos (confirmado por Oliveira *et al.*, 2004). Apesar disso, o componente mais abundante é o geraniol. No que diz respeito aos norisoprenóides em C₁₃, o composto mais abundante é o β -damascona (14,2 % – AV-EVAG; 30,2 % – AV-DVF), seguido pelo 3-oxo- α -ionol

(26,5 % – AV-EVAG). Para as amostras AV-DVF, o 3-oxo- α -ionol foi identificado, mas não foi possível a quantificação devido a co-eluição com outro componente.

Na Figura 17-6 está representado o perfil em norisoprenóides em C₁₃ das 7 variedades referentes à fracção glicosilada do aroma das uvas.

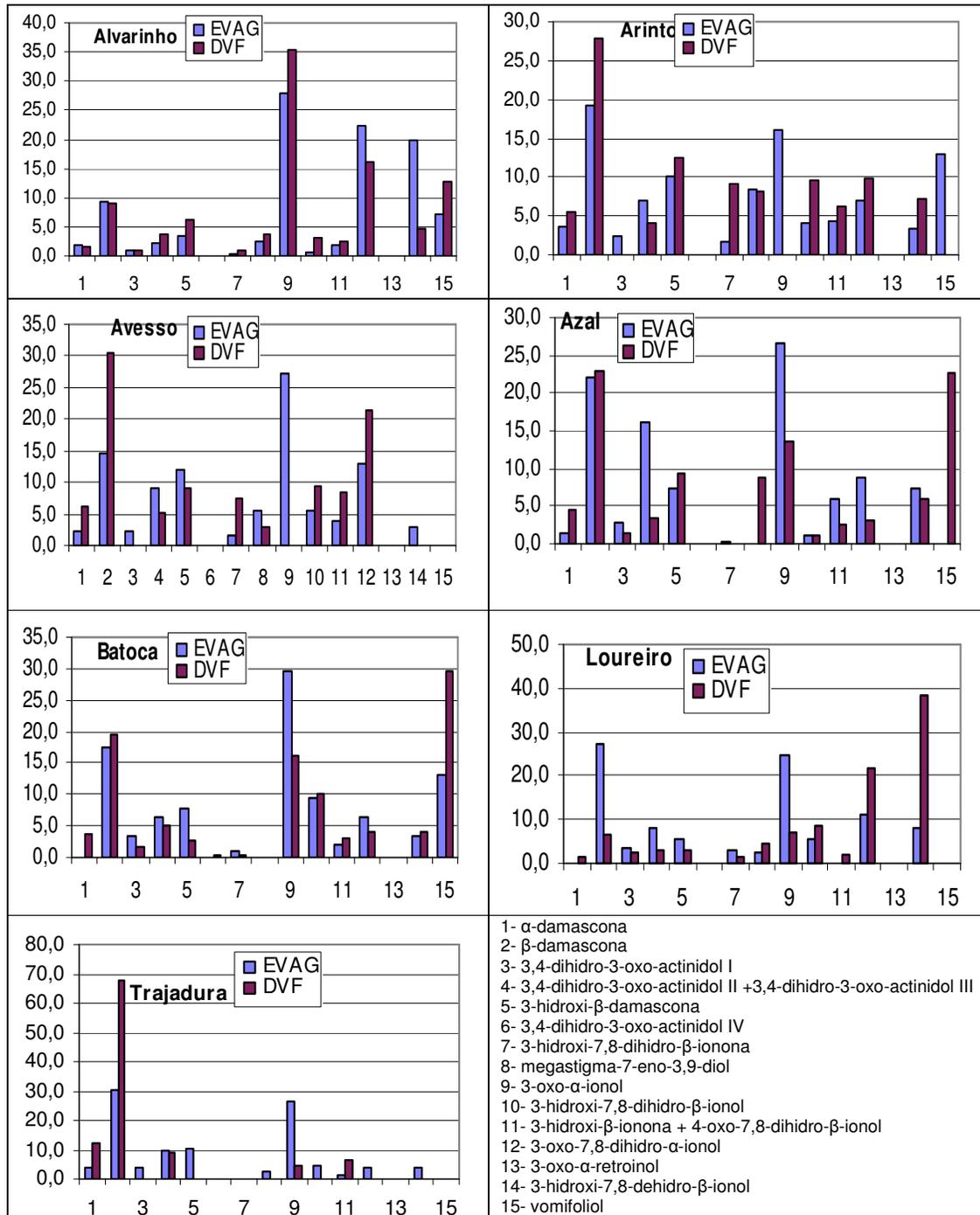


Figura 17-6 Perfil em norisoprenóides em C₁₃ da fracção glicosilada das variedades *Alvarinho*, *Arinto*, *Avesso*, *Azal*, *Batoca*, *Loureiro* e *Trajadura* (cada coluna corresponde à contribuição em percentagem de cada composto na concentração total).

No caso da casta *Azal*, e comparando com as outras castas, o (*Z*)-8-hidroxilinalol (52,2 % – AZ-EVAG; 46,5 % – AZ-DVF) apresenta as percentagens mais altas no que se refere ao total dos compostos monoterpénicos. Dos álcoois monoterpénicos, os mais abundantes são o linalol e o geraniol. Para as amostras da EVAG, o linalol e o geraniol têm concentrações próximas, enquanto que para as da DVF, o geraniol é mais abundante. Tal como para a casta *Arinto*, a β -damascona e o ácido gerânico são muito abundantes.

Ao contrário da fracção livre, a fracção glicosilada da *Batoca* apresenta um perfil rico em compostos e concentrações. Provavelmente o facto de se notar uma diferença tão grande entre a fracção livre e a fracção glicosilada poderá facilitar a discriminação desta casta. Os compostos mais abundantes são o ácido gerânico (62,3 % – BA-EVAG; 53,7 % – BA-DVF), a β -damascona (17,5 % – BA-EVAG; 19,2 % – BA-DVF) e o geraniol (20,4 % – BA-EVAG; 13,7 % – BA-DVF). O linalol foi identificado em teores mínimos e só para as amostras DVF.

Para a casta *Trajadura*, os compostos mais abundantes são o β -damascona e o geraniol. As quantidades de linalol são inferiores às verificadas para o geraniol.

Nas Figuras 17-5 e 17-8 estão representadas as dendogramas obtidos por Agrupamento Hierárquico de *Clusters*. Observando o dendograma relativo aos monoterpénos da fracção glicosilada verifica-se que, com excepção das castas LO-DVF e AL-DVF, as amostras da cada casta, para os dois locais, são muito parecidas, *i. e.*, têm uma semelhança maior de 75 %.

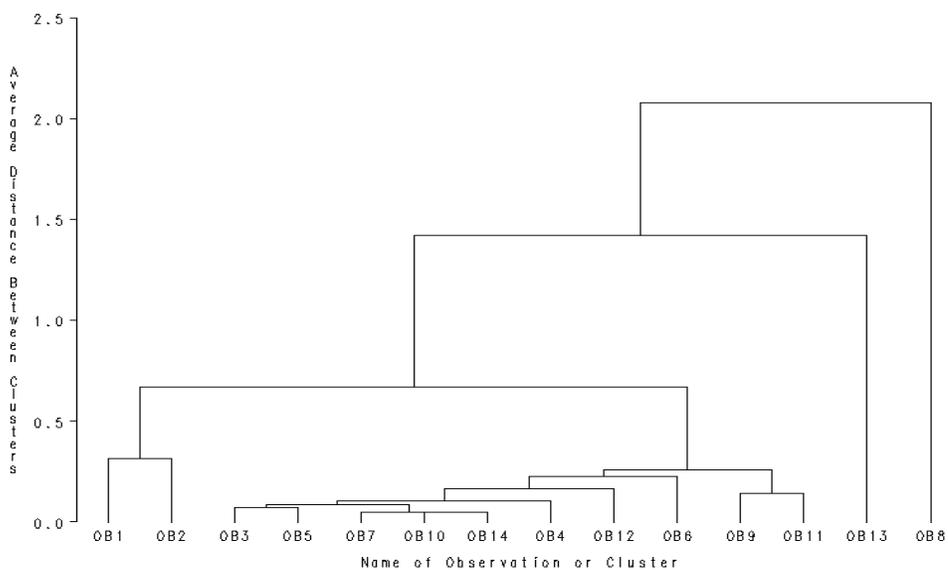


Figura 17-7 Dendograma para os monoterpénos da fracção glicosilada (**OB1** – AL-EVAG; **OB2** – AR-EVAG; **OB3** – AV-EVAG; **OB4** – AZ-EVAG; **OB5** – BA-EVAG; **OB6** – LO-EVAG; **OB7** – TR-EVAG; **OB8** – AL-DVF; **OB9** – AR-DVF; **OB10** – AV-DVF; **OB11** – AZ-DVF; **OB12** – BA-DVF; **OB13** – LO-DVF; **OB14** – TR-DVF)

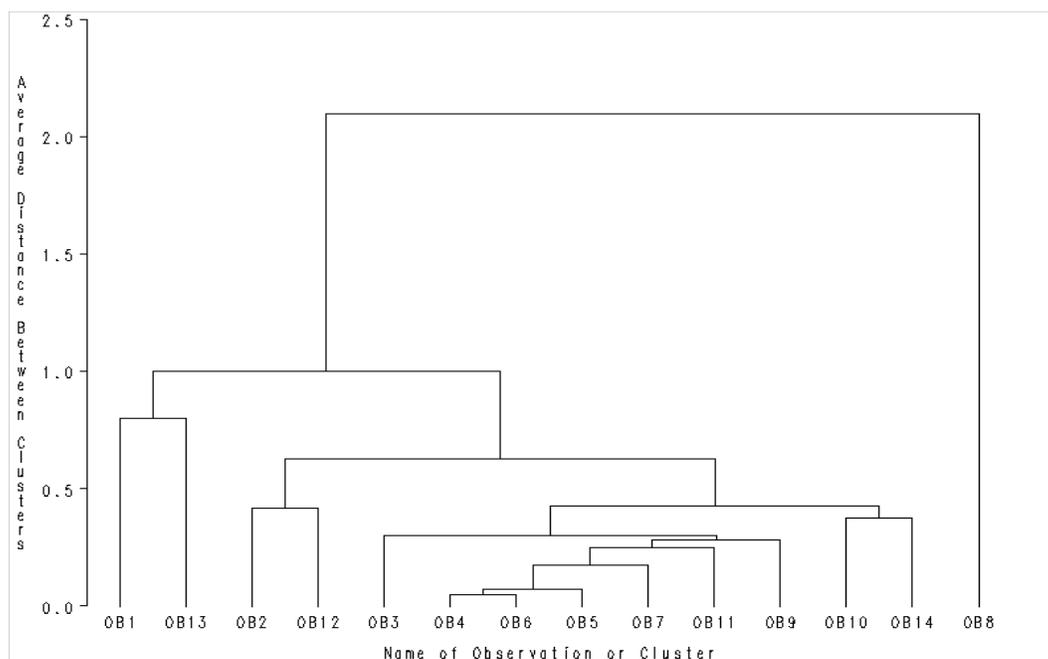


Figura 17-8 Dendrograma para os norisoprénoídes em C_{13} da fracção glicosilada (**OB1** – AL-EVAG; **OB2** – AR-EVAG; **OB3** – AV-EVAG; **OB4** – AZ-EVAG; **OB5** – BA-EVAG; **OB6** – LO-EVAG; **OB7** – TR-EVAG; **OB8** – AL-DVF; **OB9** – AR-DVF; **OB10** – AV-DVF; **OB11** – AZ-DVF; **OB12** – BA-DVF; **OB13** – LO-DVF; **OB14** – TR-DVF).

Na dendrograma relativa aos norisoprénoídes em C_{13} da fracção glicosilada, verifica-se que a amostra AL-DVF é diferente das outras. Excluindo a amostra AL-DVF pode-se observar uma semelhança de 75 % para as castas dos dois locais.

A análise de componentes principais efectuada a todos os compostos monoterpénicos das 7 castas da EVAG está representada na Figura 17-9. O plano definido pelos dois primeiros componentes principais representa 84,27 % do total variância inicial. O primeiro componente principal (Prin 1) acumula 58,87 % e o segundo componente principal (Prin 2) representa 25,40 %. Pode-se verificar que as castas estão divididas em 3 grupos. O grupo 1 é constituído pela casta *Arinto* e os monoterpénicos que a definem são o 8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol, o ácido gerânico, o nerol, o citronelol e o geraniol. O segundo grupo é constituído pela casta *Alvarinho*. Os monoterpénicos que definem este grupo são o HO-trienol, o 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol, o 3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol e o (*E*)-8-hidroxilinalol. No terceiro grupo estão incluídas as castas *Avesso*, *Azal*, *Batoca*, *Loureiro* e *Trajadura*. O monoterpénico que mais contribui para a separação deste grupo de castas é o *p*-1-menteno-7,8-diol.

Os monoterpénicos linalol e (*Z*)-8-hidroxilinalol não definem nenhum dos grupos embora sejam importantes para os grupos 1 e 2.

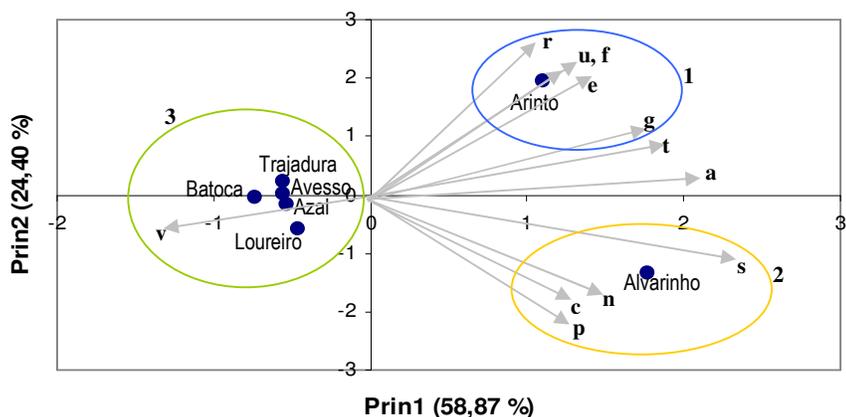


Figura 17-9 Análise de Componentes Principais aplicada aos monoterpenos da fracção glicosilada das 7 castas da EVAG (**a**-linalol, **b**- 4-terpineol, **c**-HO-trienol, **d**- α -terpineol, **e**-citronelol, **f**- nerol, **g**- geraniol, **h**- geranial, **i**- óxido furânico de linalol, *trans*-, **j**- óxido furânico de linalol, *cis*-, **k**- óxido pirânico de linalol, *trans*-, **l**- óxido pirânico de linalol, *cis*-, **m**- *exo*-2-hidroxi-1,8-cineol, **n**-3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol, **o**- hidrato de linalol, **p**-3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol, **q**- hidrato de citronelol, **r**-8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol, **s**- (*E*)-8-hidroxilinalol, **t**-(*Z*)-8-hidroxilinalol, **u**-ácido gerânico, **v**- *p*-1-menteno-7,8-diol).

Na Figura 17-10 está representada a distribuição das 7 castas de DVF num plano definido pelos dois primeiros componentes principais, que representam 80,61 % do total da variância inicial. O primeiro componente principal (Prin 1) representa 51,03 % e o segundo componente principal (Prim 2) representa 29,58 %. Pode-se verificar que as castas estão divididas em 3 grupos.

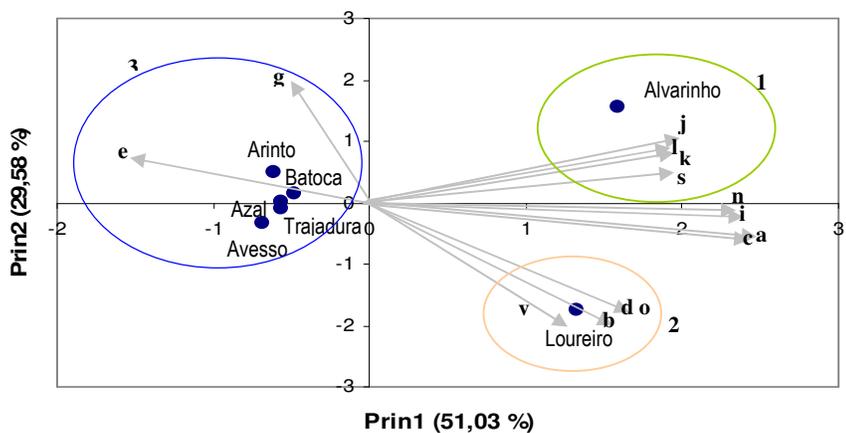


Figura 17-10 Análise de Componentes Principais aplicada aos monoterpenos da fracção glicosilada das 7 castas da DVF (**a**-linalol, **b**- 4-terpineol, **c**-HO-trienol, **d**- α -terpineol, **e**-citronelol, **f**- nerol, **g**- geraniol, **h**- geranial, **i**- óxido furânico de linalol, *trans*-, **j**- óxido furânico de linalol, *cis*-, **k**- óxido pirânico de linalol, *trans*-, **l**- óxido pirânico de linalol, *cis*-, **m**- *exo*-2-hidroxi-1,8-cineol, **n**-3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol, **o**- hidrato de linalol, **p**-3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol, **q**- hidrato de citronelol, **r**-8-hidroxi-6,7-dihidrolinalol, **s**- (*E*)-8-hidroxilinalol, **t**-(*Z*)-8-hidroxilinalol, **u**- ácido gerânico, **v**- *p*-1-menteno-7,8-diol).

O grupo 1 é constituído pela casta *Alvarinho* e os monoterpenos que a definem são o *p*-1-menteno-7,8-diol, os óxidos pirânicos de linalol e o (*E*)-8-hidroxlinalol. A casta *Loureiro* está isolada no segundo grupo, e os contribuintes são o 4-terpineol, o α -terpineol e o hidrato de linalol. O terceiro grupo é constituído pelas castas *Arinto*, *Avesso*, *Azal*, *Batoca* e *Trajadura*; o composto mais importante para este grupo é o citranelol. Os monoterpenos linalol, HO-trienol, *p*-1-menteno-7,8-diol e 3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol são importantes para os grupos 1 e 2 embora não sejam definidores para nenhum deles.

Na Figura 17-11 está representada a distribuição das 7 castas da EVAG no plano definido por os dois primeiros componentes principais, que representam 95,99 % do total da variância inicial relativa aos norisoprenóides em C₁₃ da fracção glicosilada. O primeiro componente principal (Prin 1) acumula 75,28 % e o segundo componente principal (Prim 2) acumula 20,71 %. Pode-se verificar que as castas estão divididas em 3 grupos.

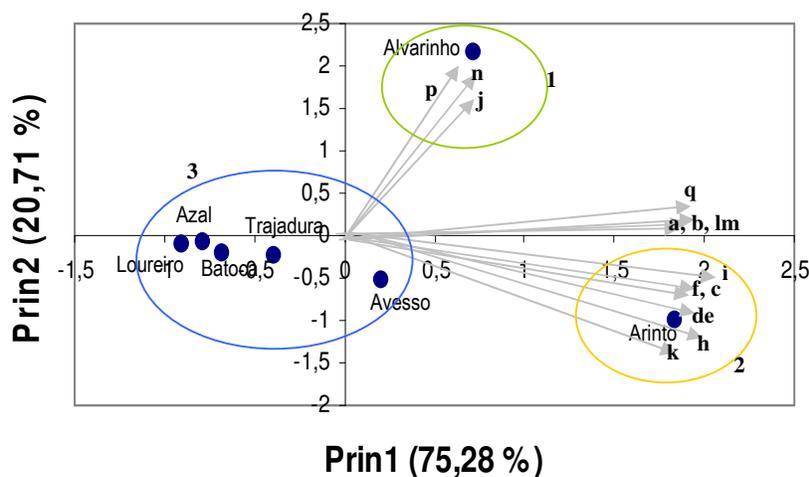


Figura 17-11 Análise de Componentes Principais aplicada aos norisoprenóides em C₁₃ da fracção glicosilada das 7 castas da EVAG (**a**- α -damascona, **b**- β -damascona, **c**- 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I, **de**- 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II + 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III, **f**- 3-hidroxi- β -damascona, **g**- 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV, **h**- 3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionona, **i**- megastigma-7-eno-3,9-diol, **j**- 3-oxo- α -ionol, **k**- 3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionol, **lm**- 4-oxo-7,8-dihidro- β -ionol+ 3-hidroxi- β -ionona, **n**- 3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol, **o**- 3-oxo- α -retroinol, **p**- 3-hidroxi-7,8-dehidro- β -ionol, **q**- vomifolol).

O grupo 1 é constituído pela a casta *Alvarinho* e os norisoprenóides em C₁₃ que a definem são o 3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol, o 3-hidroxi-7,8-dehidro- β -ionol e o 3-oxo- α -ionol. O segundo grupo é constituído apenas pela casta *Arinto*; os compostos voláteis mais importantes para este grupo são o 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I, a 3-hidroxi- β -

damascona, o megastigma-7-eno-3,9-diol e o 3-hidrohi-7,8-dihidro- β -ionol. O terceiro grupo é formado pelas castas *Avesso*, *Azal*, *Batoca*, *Loureiro* e *Trajadura*. Para este grupo nenhum composto parece apresentar importância acrescida. A α -damascona, a β -damascona e o 4-oxo-7,8-dihidro- β -ionol + 3-hidroxi- β -ionona são importantes para os grupos 1 e 2 embora não os definam.

Na Figura 17-12 está representada a distribuição das 7 castas de DVF num plano definido por os dois primeiros componentes principais, que representam 70,98 % do total da variância inicial no que respeita aos norisoprenóides em C_{13} da fracção glicosilada. O primeiro componente principal (Prin 1) acumula 48,77 % e o segundo componente principal (Prim 2) acumula 22,21 %. Pode-se verificar que as castas estão divididas em 3 grupos.

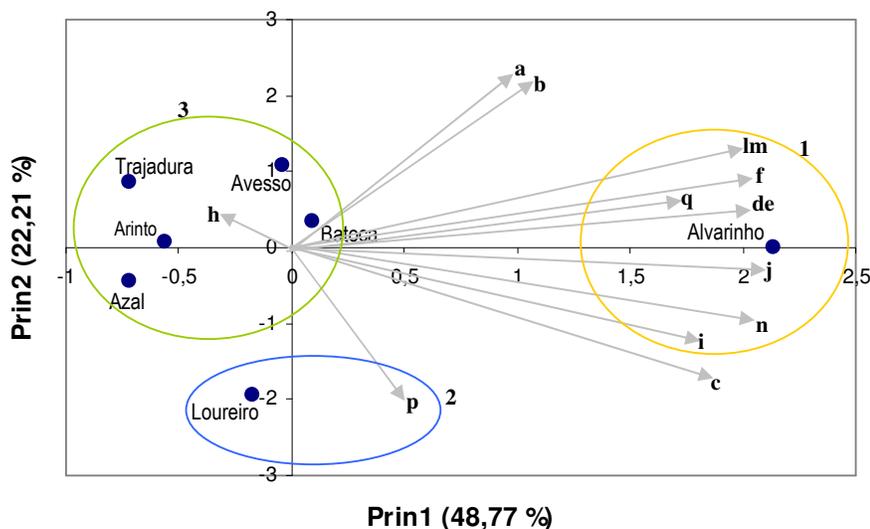


Figura 17-12 Análise de Componentes Principais aplicada aos norisoprenóides em C_{13} da fracção glicosilada das 7 castas da DVF (a- α -damascona, b- β -damascona, c- 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol I, de- 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol II + 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol III, f- 3-hidroxi- β -damascona, g- 3,4-dihidro-3-oxo-actinidol IV, h- 3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionona, i- megastigma-7-eno-3,9-diol, j- 3-oxo- α -ionol, k- 3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionol, Im- 4-oxo-7,8-dihidro- β -ionol+ 3-hidroxi- β -ionona, n- 3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol, o- 3-oxo- α -retroinol, p- 3-hidroxi-7,8-dehidro- β -ionol, q- vomifolol).

O grupo 1 é constituído pela casta *Alvarinho* e os norisoprenóides em C_{13} que a definem são os 3,4-dihidro-3-oxo-actinidóis II e III, a 3-hidroxi- β -damascona, o 3-oxo- α -ionol e o 3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol. O segundo grupo é constituído somente pela casta *Loureiro*. O composto mais importante para este grupo é o 3-hidroxi-7,8-dehidro- β -ionol. O terceiro grupo é formado pelas as castas *Avesso*, *Arinto*, *Azal*, *Batoca* e *Trajadura*. O composto que define este grupo é a 3-hidrohi-7,8-dihidro- β -ionona. A α -damascona e a β -damascona também são muito importantes para o grupo 3.

17.3 Isómeros do 3-hexenol da fracção livre dos vinhos

Na Tabela 18-1 encontram-se os valores médios de alguns parâmetros físico-químicos referentes à análise dos vinhos das diferentes castas. Não foi possível obter os dados relativos aos vinhos elaborados na EVAG. Todas as amostras cumprem a legislação para obterem a designação de *Vinho Verde*.

Tabela 18-1 Características físico-químicas dos vinhos provenientes da DVF

| Parâmetro | Vinho | | | | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | AL-DVF | AV-DVF | AR-DVF | AZ-DVF | BA-DVF | LO-DVF | TR-DVF |
| TAV/% | 12,4 | 13,3 | 12,4 | 10,9 | 11,7 | 12,2 | 11,1 |
| AT/(g/L) | 9,37 | 9,95 | 8,87 | 11,94 | 8,15 | 9,23 | 8,21 |
| AV/(g/L) | 0,36 | 0,33 | 0,27 | 0,24 | 0,3 | 0,33 | 0,27 |
| SO₂ livre/(mg/L) | 13 | 13 | 26 | 13 | 36 | 14 | 19 |
| SO₂ total/(mg/L) | 43 | 65 | 70 | 42 | 60 | 56 | 49 |

TAV – título alcoométrico volúmico

AT – acidez total (expressa como ácido tartárico)

AV – acidez volátil

Como foi referido no ponto 6 um dos objectivos deste trabalho era o de tentar discriminar os vinhos das castas em estudo em base nos isómeros (*E*) e (*Z*) do 3-hexenol. Os dois álcoois foram identificados comparando os espectros de massas e os índices de retenção com os de substâncias de referência puras. Os iões usados na quantificação foram os seguintes: 67 + 82 para o (*E*)-3-hexenol e o (*Z*)-3-hexenol e 55 para o padrão interno (4-nonanol). Além da concentração como equivalentes de 4-nonanol, foi determinada a razão (*E*)-3-hexenol/(*Z*)-3-hexenol. Os resultados obtidos encontram-se representados na Tabela 18-2.

Os resultados obtidos para a razão (*E*)-3-hexenol/(*Z*)-3-hexenol demonstram que as 7 castas se dividem em 4 grupos: no primeiro grupo, a razão (*E*)-3-hexenol/(*Z*)-3-hexenol é ≈ 1 (*Alvarinho*); no segundo grupo, a razão (*E*)-3-hexenol/(*Z*)-3-hexenol é > 1 (*Arinto*); no terceiro grupo a razão (*E*)-3-hexenol/(*Z*)-3-hexenol é < 1 (*Avesso*, *Azal*, *Batoca*, *Trajadura*) e no quarto a razão (*E*)-3-hexenol/(*Z*)-3-hexenol $\gg 1$ (*Loureiro*).

Os resultados obtidos são comparáveis com os já publicados por Oliveira *et al.* (2006), para as castas *Alvarinho*, *Arinto*, *Avesso*, *Azal*, *Loureiro* e *Trajadura*. Outros autores usando métodos da extracção diferentes, como Versini *et al.* (1994b) encontraram valores médios de 2,5 e 0,3 em vinhos das variedades *Loureira* e *Albariño*, respectivamente, indicando a predominância do isómero (*Z*) nos segundos.

Tabela 18-2 Teor médio (C) e intervalo de confiança (95 %) para o (E)-3-hexenol e o (Z)-3-hexenol e o valor da razão (E)-3-hexenol/(Z)-3-hexenol

| Castas | Amostras | C/(µg/L) | | (E)-3-Hexenol/ |
|------------------|----------|---------------|---------------|----------------|
| | | (E)-3-Hexenol | (Z)-3-Hexenol | (E)-3-Hexenol/ |
| <i>Alvarinho</i> | AL-EVAG | 10,3±1,0 | 8,6±1,0 | 1,2 |
| | AL-DVF | 6,7±0,6 | 7,4±0,8 | 0,9 |
| <i>Arinto</i> | AR-EVAG | 3,6±1,1 | 4,9±6,0 | 2,4 |
| | AR-DVF | 6,7±0,7 | 5,3±5,6 | 1,4 |
| <i>Avesso</i> | AV-EVAG | 1,7±0,0 | 7,8±0,4 | 0,2 |
| | AV-DVF | 4,0±0,5 | 0,7±1,1 | 0,6 |
| <i>Azal</i> | AZ-EVAG | 2,5±0,3 | 6,9±0,7 | 0,4 |
| | AZ-DVF | 6,0±1,6 | 7,6±1,0 | 0,8 |
| <i>Batoca</i> | BA-EVAG | 1,5±1,4 | 27,0±16,0 | 0,1 |
| | BA-DVF | 2,2±0,5 | 9,4±1,1 | 0,2 |
| <i>Loureiro</i> | LO-EVAG | 17,2±0,3 | 2,7±0,0 | 6,4 |
| | LO-DVF | 16,7±1,6 | 3,9±0,4 | 4,3 |
| <i>Trajadura</i> | TR-EVAG | 4,6±0,5 | 15,1±1,4 | 0,3 |
| | TR-DVF | 4,2±0,6 | 8,9±1,1 | 0,5 |

De mesmo modo Oliveira (2000) apresenta valores médios para a casta *Loureiro* entre 6,1 e 7,4 e para a casta *Alvarinho* valores entre 0,6 e 0,7. Igualmente Lema *et al.* (1996) encontraram valores de 0,3 e 0,6 para os vinhos *Albariño*. Outras variedades como a *Muscat d’Alexandrie* (Aubert *et al.*, 1997) originam vinhos com predominância do isômero (E), tal como a variedade *Loureiro*, com teores para o (Z)-3-hexenol de 53,5 µg/L e para o (E)-3-hexenol de 880,6 µg/L. Ao contrário, outras castas como *Emir* (Cabaroglu *et al.*, 1997); *Riesling*, *Kerner*, *Scheurebe*, *Ehrenfelser* (Rapp *et al.*, 1993); *Tannat* (Boido *et al.*, 2003); *Airén* (Perez-Coello *et al.*, 2000) e *Godello* (Versini *et al.*, 1994b) parecem produzir vinhos em que o valor da razão dos isômeros é inferior à unidade. O Cabaroglu *et al.* (1997) apresentou para a casta *Emir* teores de 135 µg/L para o (E)-3-hexenol e de 159 µg/L para o (Z)-3-hexenol.

18 Conclusões

O estudo apresentado é referente a uma só vindima de dois locais diferentes e todas as conclusões que a seguir se expõem devem ter tal facto em consideração:

1. Fracção livre das uvas

- Para todas as castas, as uvas contêm maior concentração de compostos odoríferos na fracção livre do aroma. Dentro desta fracção, os compostos em C_6 são o grupo mais abundante, representando entre 78,3 % e 96,2 % do total dos compostos.
- Os compostos identificados na fracção livre para todas as amostras dos dois locais foram idênticos. Os teores totais dos compostos das amostras provenientes dos Arcos de Valdevez são comparáveis aos de Felgueiras. No caso de casta *Alvarinho* as amostras da sub-região de Lima (Arcos de Valdevez) apresentaram teores importantes e superiores à da sub-região de Sousa (Felgueiras).
- O segundo grupo de compostos mais abundante para as castas *Alvarinho*, *Avesso*, *Arinto* e *Trajadura* é o dos álcoois, enquanto que para a casta *Azal* é dos ácidos gordos voláteis, para a *Batoca* o dos compostos carbonilados e para a casta *Loureiro* o dos álcoois monoterpénicos.
- Comparando as concentrações totais dos monoterpénos de cada casta para a fracção livre, o *Loureiro* é a casta mais rica e a *Batoca* é a casta mais pobre. A ausência de monoterpénos na fracção livre no aroma das uvas da casta *Batoca* pode ser usado para a diferenciação desta casta em relação às outras 6 recomendadas para produção de Vinho Verde.
- A casta *Loureiro* diferencia-se facilmente das outras 6, no que respeita à fracção livre do aroma das uvas, pois o composto mais abundante é o linalol. Este composto representa mais de 90 % do total dos álcoois monoterpénicos. Este é o único caso onde o linalol se encontra acima do seu limiar de percepção. Embora menor do que nalgumas variedades moscatel, a sua concentração é superior à de variedades aromáticas como a *Riesling* e a *Gewürztraminer* e à de variedades neutras como a *Chardonnay* e a *Cabernet-Sauvignon*.
- A variedade *Alvarinho* contém pouco linalol na fracção livre, sendo o geraniol o terpenol mais abundante, que representando cerca de 80 % do total e encontrando-se acima do seu limiar de percepção olfactiva.

- Para as outras castas o terpenol mais abundante é o geraniol. O *Azal* é a casta onde o geraniol representa percentagem maior do total dos compostos, entre 91,5 % e 88,9 %.
- Em todas as castas foram identificados poucos norisoprenóides em C₁₃, o que está de acordo com o esperado, já que estes compostos estão presentes na uva maioritariamente na forma glicosilada.
- Através da Análise de Componentes Principais aplicada a todos os monoterpénos da fracção livre das uvas verificou-se que as castas *Loureiro*, *Alvarinho*, *Arinto* e *Trajadura* se diferenciam das outras três castas em estudo (*Azal*, *Avesso* e *Batoca*), embora a *Trajadura* esteja numa posição intermédia.

2. Fracção glicosilada

- Os compostos identificados na fracção glicosilada para todas as amostras dos dois locais foram idênticos. Os teores totais dos compostos das amostras provenientes dos Arcos de Valdevez foram inferiores aos de Felgueiras.
- A casta com maiores concentrações totais de monoterpénos é a casta *Alvarinho*, seguida pela casta *Loureiro*.
- Na fracção glicosilada, o *Loureiro* é a casta mais rica em álcoois monoterpénicos. Observa-se uma distribuição das agliconas terpénicas semelhante à dos terpenos voláteis da fracção livre. O linalol apresenta concentrações mais baixas do que na fracção livre, apesar de, por vezes, apresentar teores superiores ao seu limiar de percepção (nas amostras DVF).
- O *Alvarinho* é a casta mais rica em óxidos e dióis monoterpénicos. O perfil da fracção glicosilada é completamente diferente do da fracção livre predominando o linalol sobre o geraniol; o primeiro apresenta teores próximos ou acima do limiar de percepção olfativo, principalmente para as amostras da sub-região de Sousa.
- O *Avesso* é a casta mais rica em norisoprenóides em C₁₃, comparado com as outras castas.
- Através da Análise de Componentes Principais aplicada a todos os monoterpénos e norisoprenóides em C₁₃ da fracção glicosilada das uvas verificou-se que as castas *Loureiro*, *Alvarinho* e *Arinto* se diferenciam das outras castas em estudo (*Azal*, *Avesso*, *Batoca* e *Trajadura*). Verifica-se que os grupos formados para as amostras EVAG são diferentes destes, formados para as amostras DVF. Provavelmente no caso da fracção glicosilada o factor sub-região denota uma influência significativa na variabilidade das amostras.

3. Vinhos

- É possível diferenciar os vinhos da casta *Loureiro* das outras 6 castas, em base razão (*E*)-3-hexenol/(*Z*)-3-hexenol (da fracção livre). Para a *Loureiro* a razão (*E*)-3-hexenol/(*Z*)-3-hexenol apresenta valores >> a unidade.

Referências Bibliográficas



- ARAÚJO, M., OLIVEIRA, J.M., MAIA, M.O. (2004) - Soil and Climatic Influence on the Free and Glycosidically Bound Volatiles of Grapes from Two White Varieties from *Vinhos Verdes* Region. **Proc. 1st IS on Grapevine Eds.** Ó.A. de Sequeira & J.C. Sequeira Acta Hort. 652, ISHS 2004
- AUBERT, C., BAUMES, R.L., GÜNATA, Y.Z., LEPOUTRE, J.P., COOPER, J.F., BAYONOVE, C.L. (1997) - Effects of fluzilazole, a sterol biosynthesis inhibitor fungicide, on the free and bound aroma fraction of Muscat of Alexandria wines. **J. Int. Sci. Vigne Vin**, 31(2), 57-64
- AUGUSTYN, O.P.H., RAPP, A., VAN WYK, C.J. (1982) - Some volatile aroma components of *Vitis Vinifera* L. cv. *Sauvignon Blanc*. **S. Afr. J. Enol. Vitic.**, 3(2), 53-60.
- BAUMES, R., WIRTH, J., BUREAU, S., GÜNATA, J., and RAZUNGLES, A. (2002) - Biogenesis of C13 norisoprenoids compounds: experiments supportive for an apo-carotenoid pathway in grapevines. **Analytica Chimica Acta.** 458 (2002), 3-14
- BAUMES, R.L., BAYONOVE, C.L., GÜNATA, Y.Z. (1994) - Connaissances actuelles sur le potentiel aromatique des muscats. **Progres Agricole et Viticole**, 111(11), 251-256.
- BAYONOV, C. L., & CORDONNIER, R. E. (1971) - Researches sur l'arome du Muscat. III. Etude de la fraction terpénique. **Ann. Technol. Agric.** 20(4), 347-355.
- BAYONOVE, C.L. (1992) - Les composés terpéniques. In : **Les Acquisitions Récentes en Chromatographie du Vin. Application à l'Analyse Sensorielle des Vins**, Porto, 31 de Março, 1, 2 e 3 Abril, 99-119
- BAYONOVE, C.L., BAUMES, R.L., CROUZET, Z., GÜNATA, Y.Z. (1998) - Arômes. In : **Œnologie - Fondements Scientifiques et Technologiques**. Lavoisier Tec & Doc, Paris 163-235.
- BAYONOVE, C.L., CORDONNIER, R.E. DUBOIS, P. (1975) - Étude d'une fraction caractéristique de l'arôme de raisin de la variété *Canbernet-Sauvignon*; mise en évidence de la 2-métoxy-3-isobutylpyrazine. **C. R. Acad. Sc. Paris, série D** (t.281), 75-78.
- BAYONOVE, C.L., GÜNATA, J.Z., CORDONNIER, R.E. (1984) - Mise en évidence de l'intervention des enzymes dans le développement de l'arôme du jus de muscat avant fermentation : la production des terpénols. **Bull. O. I. V.**, 643-644, 741-758.

-
- BAYONOVE, C.L., RICHARD, H., CORDONNIER, R.E. (1976) - Isolement et identification du diméthyl-3,7-octatriène-1,5,7-ol-3-ol ou trans-hotrienol, constituant odeur de tilleul de l'huile essentielle de Muscat de Frontignan. **C. R. Acad. Sc. Paris**, Série C (t.283), 549-551
- BAYONOVE, G., GÜNATA, Z., SAPIS, J.C., BAUMES, R.L., DUGELEY, I. and GRASSIN, C. (1992) - Augmentation des arômes dans le vin et utilisation d'enzymes. **Révue des Œnologues**. 64, 15-18.
- BIRON, C., CORDONNIER, R.E., GLORY, O., GÜNATA, J.Z., SAPIS, J.C. (1988) - Étude, dans le raisin, de l'activité β -glucosidase. **Conn. Vigne Vin**, 22(2), 125-134.
- BOIDO, E., LLORET, A., MEDINA, K., FARINA, L., CARRAI, F., VERSINI, G., DELLA CASSA, E. (2003) - Aroma composition of *Vitis vinifera* cv. *Tannat*: The typical red wine from Uruguay. **J. Agric. Food Chem.**, 51(18), 5408-5413
- BOIDRON, J.N., CHATONNET, P., PONS, M. (1988) - Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins, **Conn. Vigne Vin**, 22(4), 275-294
- BONINO, M., SCHELLINO, R., RIZZI, C., AIGOTTI, R., DELFINI, C., BAIOCCHI, C. (2003) - Aroma compounds of an Italian wine (Ruché) by HS-SPME analysis coupled with GC-ITMS. **Food Chemistry**, 80, 125-133.
- BOULTON, R.B., SINGLETON, V.L., BISSON, L.F. and KUNKEE, R.E. - **Principles and practices of Winemaking**. P. 49-50 New York: Chapman & Hall, 1995.
- CABAROGLU, T., CANBAS, A., BAUMES, R.L., BAYONOVE, C.L., LEPOUTRE, J.P., GÜNATA, Y.Z. (1997) - Aroma Composition of a white wine of *Vitis vinifera* L. cv. *Emir* as affected by skin contrast. **J. Food Sci.**, 62(4), 680-683
- CABRITA, Maria João., COSTA FREITAS, Ana M., LAUREANO, Olga and DI STEFANO, Rocco (2006) - Glycosidic aroma Compounds of some Portuguese grape cultivars, **J. Sci. Food Agric**. 86: 922-931 (2006)
- CHISHOLM, M.G., GUIHER, L.A., ZACZKIEWICZ, S. (1995) - Aroma characteristics of aged Vidal blanc wine. **Am. J. Enol. Vitic.**, 46(1), 56-62
- CHU, S., DOWNES, J.J. (2000) - Odour-evoked autobiographical memories: psychological investigation of the Proustian Phenomena. **Chemical Senses**. 25, 111-116.
- CORDONNIER, R.E. (1956) - Recherches sur l'aromatization et le parfum des vins doux naturels et des vins de liqueur. **Ann. Inst. Natl. Recherches Agron. Sér. E. Ann Technol. Agric.**, 5, 75-110.
- CORDONNIER, R.E., BAYONOVE, C.L. (1978) - Les composantes variétales et préfermentaire de l'arôme des vins. **Parfums, Cosmétiques, Arômes**. 24, 67-

77.

- CORDONNIER, R.E., BAYONOVE, C.L. (1974) - Mise en évidence dans la baie de raisin, variété muscat d'Alexandrie, de monoterpenès liés révélables par une ou plusieurs enzymes du fruit, **C. R. Acad Sc.** Paris, t.278 (série D), 3387-3390.
- CORDONNIER, R.E., BAYONOVE, C.L. (1981) - Étude de la phase préfermentaire de la vinification : extraction et formation de certains composés de l'arôme ; cas des terpenols, des aldéhydes et des alcools en C6. **Conn. Vigne Vin**, 15(4), 269-286.
- CVRVV (1999) – **O Vinho Verde e a sua Região Demarcada**. Comissão de Viticultura da Região dos *Vinhos Verdes*, Departamento de Marketing, Porto, Abril
- DARRIET, P., LAVIGNE, V., BOIDRON, J.N., DUBOURDIEU, D. (1991) - Caractérisation de l'arôme variétal des vins de Sauvignon par couplage Chromatographie en phase gazeuse-odométrie. **Journal International des Sciences de la Vigne et do Vin**, 25(3), 167-174.
- DARRIET, P., TOMINAGA, T., DEMOLE, E., DUBOURDIEU, D. (1993) - Mise en évidence dans le raisin de *Vitis Vinifera* var. Sauvignon d'un précurseur de al 4-mercapto-4méthylpentan-2-one. **C. R. Acad. Sci.** Paris, 316, 1332-1335.
- DEMYTTENAERE, Jan C. R., *et al.*, (2003) - Flavour analysis of Greek white wine by solid-phase microextraction-capillary gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. 985(2003)233-246.
- DIÉGUEZ, Sandra C., LOIS, Lucía C., GÓMEZ, Esperanz F., G. de la PEÑA, M. Luisa (2003) - Aromatic composition of the *Vitis vinifera* grape Albariño. **Swiss Society of Food Science and Technology**, 36 (2003), 585-590
- DUBBOURDIEU, Denis; TOMINAGA, Takatoshi; MAUSNEUF, Isabelle ; PEYROT DES GACHONS, Catherine; MURAT, Marie Laure. (2000) - The Role of Yeasts in During Fermentation: The Example of Sauvignon blanc. **Proceeding of the ASEV 50 anniversary annual meeting**, Seattle, Washington, june 19-23, 2000.
- DUBOIS, P (1994) - Les arômes des vins et leurs défauts (cont.). **Rev. Fr. OEnol.**, 146, 39-50
- DUBOIS, P. (1993) - Les arômes des vins et leurs défauts. **Rev. Fr. OEnol.** 144, 63-72.
- DUGLAY, I., GÜNATA, Y.Z., SAPIS, J.C., BAYONOVE, C.L. (1992) Étude de l'origine du citronellol dans les vins. **J. Int. Sci. Vigne Vin**, 26 (3), 177-184

-
- ENZEL, C. (1985) - Biodegradation of carotenoids - an important route to aroma compounds. **Pure Appl. Chem.**, 57(5), 693-700.
- ESCUADERO, A., GOGORZA, B., MELUS, M.A., ORTIN, N., CACHO, J., FERREIRA, V. (2-6-2004) - Characterization of the aroma of a wine from Maccabeo. Key role played by compounds with low odor activity values. **J. Agric Food Chem.**, 52(11), 3516-3524
- ETIÉVANT, P.X. (1991) - Wine. In: **Volatile Compounds in Food and Beverages**, Cap. nº 14, Henk Fazzalari, ASTM Data Series DS48A, Philadelphia, Pa.
- FAZZALARI, F.A. (1978) - **Compilation of Odor and Taste Threshold Values Data**. Edited by F. A. Fazzalari, Philadelphia, Pa.
- FEIJÓ, Rui Graça., CARDOSO, António Homem – **Enciclopédia dos vinhos de Portugal Os Vinhos Verdes. Chaves Ferreira. Publicações, S. A., 1990.** ISBN 972-9402-07-8.
- FORTUNATO, Nélia Isabel Azevedo, (2006) – Estudo de Compostos Responsáveis por aromas em Vinhos Tintos da Região Demarcada do Douro. **Tese de Doutoramento**, Universidade do Porto
- GALHANO, Amândio – **O Vinho Verde uma Região Demarcada uma Denominação de Origem**. Porto: C.V.R.V.V., 1986.
- GARCÍA-JARES, C., GARCIA-MARTIN, S., CELA-TORRIJOS, R., (1995) – **J. Agric. Food Chem.** 43 (1995) 764.
- GENOVESE, A., DIMAGGIO, R., LISANTI, M.T., PIOMBINO, P., MOIO, L. (2005) - Aroma composition of red wines by different extraction methods and Gas Chromatography-SIM/Mass Spectrometry analysis, **Annali di Chimica**, 95(6), 383-394.
- GÓMEZ-MÍGUEZ, M.Josè., GÓMEZ-MÍGUEZ, Manuela., VICARIO, Isabel M., and HEREDIA, Francisco J. (2007) - Assessment of colour and aroma in white wines vinifications: Effects of grape maturity and soil type. **Journal of Food Engineering**, 79(3), 758-764.
- GÜNATA, J.Z., BITTEUR, S.M., BRILLOUET, J.M., BAYONOVE, C.L., CORDONNIER, R.E. (1988) - Sequential enzymic hydrolysis of potentially aromatic glycosides from grape. **Carbohydr. Res.**, 184, 139-149.
- GÜNATA, Y.Z. (1994) - Etude et exploitation par voie enzymatique des précurseurs d'arômes du raisin de nature glycosidique. **Révue des Œnologues**. 74, 22-27.
- GÜNATA, Y.Z., BAYONOVE, C.L., BAUMES, R.L., CORDONNIER, R.E. (1985) - The aroma of grapes. I. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some aroma components. **J Chromatogr.**, 331, 83-90

- GÜNATA, Y.Z., BLONDEEL, C.L., VALLIER, M.J., LEPOUTE, J.P., SAPIS, J.C., WATANABE, N. (1998) - An endoglycosinase from grape berry skin of cv. M. Alexandria hydrolysing potentially aromatic disaccharide glycosides. **J. Agric. Food Chem.**, 46 (7), 2748-2753
- GÜNATA, Y.Z., BAYONOVE, C.L., BAUMES, R.L., CORDONIER, R.E. (1985b) - The aroma of grapes. II. Localisation and evolution of free and bound fractions of some grape aroma components c.v. Muscat during first development and maturation. **J. Sci. Food Agric.**, 36, 857-862
- HARRIS, R. L. N., LACEY, M.J., BROWN, W.L., ALLEN, M.S. (1987) - Determination of 2-methoxy-3-alkylpyrazines in wine by gas chromatography/mass spectrometry. **Vitis**, 26, 201-207.
- LACEY, M.J., ALLEN, M.S. HARRIS, R.L.N. (1991)- Methoxypyrazines in Sauvignon Blanc grapes and wines. **Am. J. enol. Vitic.**, 42(2), 103-108.
- LEMA, C., GARCIA-JARES, C., ORRIOLS, I., ANGULO, L. (1996) - Contribution of *Saccharomyces* and non-*Saccharomyces* populations to the production of some components of *Abariño* wine aroma. **Am. J. Enol. Vitic.**, 47 (2), 206-216
- MARAIS, J. (1983) - Terpenes in the aroma of grapes and wines: a review. **S. Afr. J. Enol. Vitic.** 4(2), 49-60.
- MARAIS, J., VERSINI, G., VAN WYK, C.J., RAPP, A. (1992) - Effect of region on free and bound monoterpene and C13-norisoprenoid concentrations in Weisser Riesling wines. **S. Afr. J. Enol. Vitic.** 13(2), 71-77.
- MARTÌ, M.P., MESTRES, M., SALA, C., BUSTO, O., and GUASH, J. (2003) - Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography Olfactometry Analysis of Successively diluted samples. A New Approach of the Aroma Extract Dilution Analysis Applied to the Characterization of Wine Aroma. **J. Agric. Food Chem.** 2003, 51, 7861-7865.
- MASNEUFE, I., MURAT, M.L., NAUMOV, G.I., TOMINAGA, T., and DUBOURDIEU, D. (2002) – Hibrids *Saccharomyces Cerevisiae* x *Saccharomyces Bayanus* var. *Uvarum* having a high liberating ability of some sulfur varietal aromas of *Vitis Vinifera Sauvignon Blanc* wines, **J. Int. Sci. Vign Vin**, 2002, 36(4), 205-212
- MEILGAARD, M.C. (1975) - Flavour chemistry of beer. Part II: flavour and threshold of 239 aroma volatiles. **MBAA Technical Quarterly**, 12(3), 151-168
- MEILGAARD, M.C., CIVILLE, G.V., CARR, B.T. (1999) - **Sensory evaluation techniques**. CRC Press, 3 edition.

-
- MENDES FERREIRA, A., CLÍMACO, M.C., MENDES FAIA, A. (2001) - The role of non-*Saccharomyces* species in releasing glycosidic bound fraction of grape aroma components - a preliminary study. **Journal of Applied Microbiology** 2001, 91, 67-71.
- MESTRES, M., BUSTO, O., GUASCH, J., (1997) - Chromatographic analysis of volatile sulphur compounds and wines using the static headspace technique with flame photometric detection, **Journal of Chromatography A**, 773 (1997), 261-269.
- MILLER, G.C., AMON, J.M., SIMPSON, R.F., (1987) - Loss of aroma compounds in carbon dioxide effluent during white wine fermentation. **Food Technology in Australia**, 39 (5), 246-253
- MURAT, M.L., MASNEUF, I., LAVIGNE, V., TOMINAGA, T., DUBOURDIEU, D. (2001) - Effects of *Saccharomyces cerevisiae* yeast strains on the liberation of volatile thiols in Sauvignon blanc wines, **Am. J. Enol. Vitic.** 52(2), 136-139.
- OLIVEIRA, A.J., PINHO (1993) – **Compêndio de Ampelologia**. Porto/Lisboa: Figueirinhas, 1993.
- OLIVEIRA, J.M., ARAUJO, I.M., PEREIRA, Ó.M., MAIA, J.S., AMARAL, A.J., MAIA, M.O. (2004) – Characterization and differentiation of five “*Vinhos Verdes*” grape varieties on the basis of monoterpenic compounds. **Analytical Chemical Acta** 513, 269-275
- OLIVEIRA, J.M., BAUMES, R.L., BAYONOVE, C.L., MAIA, M.O. (2000a) – Différentiation des Cépages Portugais *Loureiro* et *Alvarinho* basée sur la Composition Monoterpénique Libre. **Vième Symposium International d’Oenologie**, Bordeaux, 10-12 Juin 1999.
- OLIVEIRA, J.M., FARIA, M., SÀ, F., BARROS, F., ARAÚJO, I.M.(2006) – C6-alcohols as varietal markers for assessment of wine origin. **Analytica Chimica Acta**, 563 (2006) 300-309.
- OLIVEIRA, J.M., MAIA, M.O., BAUMES, R.L., BAYONOVE, C.L. (1999) – Teneur en Norisoprénoides en C13 des Cépages Portugais *LOUREIRO* et *ALVARINHO*. **XXIV Congrès Mondial de la Vigne et du Vin, 79ème Assemblée Générale de L’OIV**, 5-9 Juillet, Mainz, Allemagne, 1999
- OLIVEIRA, J.M., MAIA, M.O., BAUMES, R.L., BAYONOVE, C.L. (2000b) - Free and Bound Aromatic Components of *Loureiro* and *Alvarinho* Grape Varieties from the *Vinhos Verdes* Region, **Vitic. Enol. Sci.** 55(1), 13-20
- PEIXOTO, F.M.C. (1994) – Alguns aspectos químicos do odor. **Química**, 52, 30-32.
- PEREZ-COELO, M.S., SANCHEZ, M.A., GARCIA, E., GONZALES-VINAS, M.A.,

- SANZ, J., CABEZUDO, M.D. (2000) - Fermentation of white wines in the presence of wood chips of American and French oak. **J. Agric. Food Chem.**, 48(3), 885-889
- RAPP, A. (1994) - Possibilities of characterizing wine varieties by means of volatile flavour compounds. In CHARALAMBOUS, G. - **Food Flavours: Generation, Analysis and Process Influence**, 8 International Flavour Conference, Cos, Greece, 6-8 July 1994, 1703-1722.
- RAPP, A. (1998) - Wine aroma substances from gas chromatographic analysis. In. H. F. Linskens & J. F. Jackson (Eds.), **Wine analysis**. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- RAPP, A., MANDERY, H., ULLEMEYER, H. (1984) – Neue monoterpene in Traubenmosten und Weinen und ihre Bedeutung für die Genese einiger cyclischer Monoterpenester. **Vitis**, 23, 84-92
- RAPP, A., VOLKMANN, C., NIERBERGAL, H. (1993) - Untersuchung fluchtiger Inhaltsstoffe des Weinaromas: Beitrag zur Sortencharakterisierung von Riesling und Neuzüchtungen mit Riesling-Abstammung. **Vitis**, 32, 171-178.
- RAZUNGLES, A., BAYONOVE, C.L. (1996) – Les caroténoïdes du raisin et leur potentialité aromatique. In: La Viticulture à l'Aube du III^{ème} Millénaire, **J. Int. Sci. Vigne Vin**, n° Hors Série, 85-88
- RAZUNGLES, A., GÜNATA, Z., PINATEL, S., BAUMES, R., BAYONOVE, C. (1993) - Étude quantitative de composés terpéniques, norisoprénoïdes et de leurs précurseurs dans diverses variétés de raisins. **Sci. Aliments**, 13, 59-72
- RIBÉREAU-GAYON, P., BOIDRON, J. N., TERRIER, A. (1975) - Aroma of Muscat grape varieties. **J. Agric. Food Chem.** 23(6), 1042-1047.
- RIBÉREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEAN, A., AND DUBOURDIEU, D. (2000) - **Handbook of Enology, volume 2: The Chemistry of wine and Stabilization and Treatment**. John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- SEFTON, M. A., FRANCIS, I. L., and WILLIAMS, P. J. (1994) - Free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Sauvignon blanc. **Food Sci.** 59, 142-147.
- SEFTON, M.A., FRANCIS I.L., WILLIAMS, P.J. (1993) - The volatile composition of Chardonnay juices: a study by flavour precursor analyses. **Am. J. Enol. Vitic.**, 44(4), 359-369
- 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
- SIMPSON, R.F. (1979) - Some important aroma components of white wine. **Food**

Technology in Australia, 516-522

- STRAUSS, C. R., WILSON, B., & WILLIAMS, P. J. (1988) - Novel monoterpene diols and diol glycosides on *Vitis vinifera* grapes. **J. Agric. Food Chem.** 36, 569-573.
- STRAUSS, C.R., WILSON, B., WILLIAMS, P.J. (1986) - Role of monoterpenes in grape and wine flavour. In PARLIAMENT, T.H., CROTEAU, R. (Eds.) - **Biogeneration of Aromas**. ACS Symposium Series 317, American Chemical Society, Washington, 1986 222-242.
- TERRIER, A. (1972) - Les composés terpéniques dans l'arôme des raisins et des vins de certaines variétés de *Vitis Vinifera*. **Thèse Doctorat**, Université de Bordeaux I
- TOMINAGA, T., PEYROT DES GACHONS, C., DUBOURDIEU, D. (1998b) - A new type of flavour precursors in *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc: S-cysteine conjugates, **J. Agric. Food Chem.** 46(12), 5215-5219.
- TOMINAGA, T. and DUBBOURDIEU, D. (2000a) - Identification of Cysteinylated aroma Precursors of Certain Volatile Thiols in Passion Fruit Juice. **J. Agric. Food Chem.**, 2000, 48, 2874-2876.
- TOMINAGA, T., BALTENWECK-GUYOT, R., PEYROT DES GACHONS, C., DUBBOURDIEU, D. (2000) - Contribution of Volatile Thiols to the Aromas of White Wines Made From Several *Vitis vinifera* Grape Varieties. **Am. J. Enol. Vitic.**, Vol. 51, (2), 178-181.
- TOMINAGA, T., DUBOURDIEU, D. (2000b) - Recherches sur l'arôme variétal des vins de *Vitis vinifera* Sauvignon blanc et sa genèse à partir de précurseurs du raisin. **Rev. Œnologues**, 97, 22-28
- TOMINAGA, T., MASNEUF, I., DUBOURDIEU, D. (1995)- Mise en évidence d'un S-conjugué de la cystéine, précurseur d'arôme du *Sauvignon*. **J. Int. Sci. Vigne Vin**, 29 (4), 227-232
- TOMINAGA, T., MURAT, M.-L., DUBOURDIEU, D. (1998a) Development of a method for analyzing the volatile thiols involved in the characteristic aroma of wines made from *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon blanc. **J. Agric. Food Chem.**, 46 (3), 1044-1048
- VERSINI, G., ORRIOLS, I., DALLA SERRA, A. (1994b) - Aroma components of Galician *Albariño*, *Loureira* e *Godello* wines. **Vitis**, 33 (3), 165-170
- VERSINI, G., RAPP, A., DALLA SERRA, A., PINCHER, U., & RAMPONI, M. (1994a) - Methyl trans geranate and farnesoate as markers for Gewürztraminer grape skins and related distillates. **Vitis**. 33, 139-142.

- VOIRIN, S., BAUMES, R.L., BITTEUR, S.M., GÜNATA, J.Z., BAYOMOVE, C.L., (1990) -Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes. **J.Agric. Food Chem.**, 38(6), 1373-1378.
- WILLIAMS, J.K., STRAUSS, C.R., WILSON, B. and MASSY-WASTROPP, R.A. (1982b) - Studies on the hydrolysis of *Vitis vinifera* monoterpene precursors compound and model monoterpenes β -D-glycosides rationalizing of monoterpenes composition of grapes. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. 30, 1219-1223.
- WILLIAMS, P. J., STRAUSS, C. R., & WILSON, B. (1980) - Hydroxylated linalool derivatives as precursors of volatile monoterpenes of Muscat grapes. **Journal of Agricultural and food Chemistry**. 28, 766-771.
- WILLIAMS, P.J., SEFTON, M.A., FRANCIS, I.L. (1992) – Glycosidic precursors of varietal grape and wine flavour. In: **Flavour Precursors - Thermal and Enzymatic Conversions**, TERANISHI, R., TAKEOKA, G.R., GUNTERT, M. (Eds.). ACS Symposium Series 490, American Chemical Society, Washington DC, 74-86
- WILLIAMS, P.J., STRAUSS, C.R., WILSON, B., MASSY-WESTROPP, R.A. (1982a) Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes and wines. **Phytochemistry**, 21(8), 2013-2020.
- WILSON, B., STRAUS, C., & WILLIAMS, P. (1984) - Changes in free and glycosidically-bound monoterpenes in developing Muscat grapes. **Jurnal of Agricultural and Food Chemistry**. 32, 919-924.
- WILSON, B., STRAUS, C., & WILLIAMS, P. (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, 107-111.
- WINTERHALTER, P. (1992) - Oxigenated C₁₃-norisoprenoids: important flavour precursors. In: **Flavour Precursors: Thermal and Enzymatic Conversions**. TERANISHI, R., TAKEOKA, G.R., GUNTER, M. (Eds.). ACS Symposium Series 490, American Chemical Society, Washington DC, 98-115
- WINTERHALTER, P. (1996) - Carotenoi-derived aroma compounds: biogenetic and biotechnological aspects. In: **Biotechnology for Improved Foods and Flavors**. TAKEOKA, G.R., TERANISHI, R., WILLIAMS, P.J., KOBAYASHI, A. (Edc.). ACS Symposium Series 637, American Chemical Society, 295-308
- WINTERHALTER, P., ROUSEFF, R. (2002) - Carotenoid-derived aroma compounds: an Introduction. In: **Carotenoid-Derived Aroma Compounds**, WINTERHALTER, P., ROUSEFF, R. (Eds.). ACS Symposium Serie 802,

American Chemical Society, Washington DC,2002 1-15.

WINTERHALTER, P., SCHREIER, P. (1994) - C₁₃-norisoprenoids glycosides in plant tissues: an overview on their occurrence, composition and role as flavour precursors. **Flavour and Fragrance Journal**, 9, 281-287