

EFEITO DO TRATAMENTO COM ENZIMAS LIBERTADORAS DE AROMA NA QUALIDADE DOS VINHOS BRANCOS DA REGIÃO DEMARCADA DA BAIRRADA: MARIA GOMES E BICAL

Paula Coutinho, Sílvia Rocha, Manuel António Coimbra
Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, pcoutinho@dq.ua.pt

INTRODUÇÃO

O aroma dos vinhos brancos é um parâmetro fundamental para a avaliação da sua qualidade. Em castas de aroma pouco intenso, como é o caso das castas Maria Gomes e Bical, o uso de enzimas libertadoras dos compostos voláteis responsáveis por conferirem aroma aos vinhos assume um papel particularmente importante (1,2). De acordo com Rocha *et al.* (3), os compostos que poderão ser libertados e que podem contribuir favoravelmente para o aroma são os terpenóides, para a casta Maria Gomes, enquanto que na casta Bical são os álcoois aromáticos. Atendendo às diferentes potencialidades destas duas castas devem ser utilizadas metodologias de vinificação específicas para cada variedade. Neste trabalho, pretendeu-se avaliar o efeito de um preparado enzimático comercial (Lallzyme de Lalvin) no aroma destes vinhos, através da análise dos compostos voláteis dos vinhos das castas Maria Gomes e Bical, antes e após o tratamento enzimático. Esses mesmos vinhos foram objecto de análise sensorial pelo painel de provadores da Estação Vitivinícola da Bairrada (EVB).

MATERIAL E MÉTODOS

As uvas das castas Maria Gomes e Bical da colheita de 1997 foram colhidas na Região Demarcada da Bairrada e os vinhos monovariaetais (MG_R e BIC_R) foram produzidos na EVB. A um lote de vinhos (MG_E e BIC_E) foi adicionada uma preparação enzimática Lallzyme de Lalvin (1g/hL) (com actividade β-glucosidase, pectinase, arabinosidase and ramnosidase) durante um mês, ao fim do qual o vinho foi engarrafado. As amostras dos vinhos foram guardadas a 10°C até à sua análise, que ocorreu um ano após o engarrafamento. Os vinhos com e sem tratamento enzimático foram extraídos com diclorometano, utilizando o 3-octanol como padrão interno (1,0 µg / 250 mL), e analisados por GC-MS de acordo com Rocha *et al.* (3). A análise sensorial foi realizada por um painel composto por 5 provadores oficiais da EVB que recorreram a testes triangulares para avaliar se o tratamento enzimático conduz a vinhos diferentes dos vinhos sem tratamento, bem como avaliar a sua preferência. Foi

considerada uma resposta correcta quando os provadores foram capazes de distinguir, ao nível do aroma, o vinho MG_R do MG_E e o BIC_R do BIC_E , e uma resposta errada quando os provadores não foram capazes de distinguir a diferença.

DISCUSSÃO E RESULTADOS

Foram identificados e quantificados um total de 66 compostos pertencendo a diferentes classes químicas (terpenóides, álcoois, ésteres, ácidos, lactonas) (Tabela 1). O vinho da casta Maria Gomes apresenta 199,1 mg/L de compostos voláteis e o vinho da casta Bical 188,1 mg/L. O tratamento com enzimas libertadoras de aroma provocou, para o vinho da casta Maria Gomes, um aumento de 9% no total dos compostos voláteis (216,5 mg/L). Os terpenóides, os ésteres e as lactonas associados a aromas florais e frutados, são os grupos químicos que mais contribuem para esse aumento. Os isómeros *E* e *Z* do 2,6-dimetilocta-2,7-dieno-1,6-diol são os terpenóides onde se verifica um aumento significativo. Estes compostos, à excepção de outros terpenóides, são odorantes e portanto contribuem para a melhoria do aroma deste vinho (4). O aumento dos ésteres e das lactonas deve-se sobretudo ao aumento do 2-hidroxiopropanoato de etilo e das 4-etoxicarbonil- γ -butirolactona e 4-(1-hidroxietil)- γ -butanolactona. Os resultados da análise sensorial (Tabela 2) indicam que os 5 provadores (100% de respostas correctas) conseguiram distinguir a diferença entre os MG_R e MG_E . Todos preferiram o vinho submetido ao tratamento enzimático. Os resultados da análise sensorial confirmam os resultados químicos e mostram que o aroma do vinho Maria Gomes é claramente beneficiado pelo tratamento enzimático.

Para o vinho Bical, o tratamento com enzimas libertadoras de aroma não provocou alterações na concentração total dos compostos voláteis. No entanto, verificaram-se aumentos na concentração dos álcoois, ésteres, ácidos e lactonas, mas essas alterações não se mostraram relevantes para a melhoria do aroma deste vinho. A análise sensorial mostrou que 4 em 5 provadores (80% de respostas correctas) foram capazes de distinguir os vinhos BIC_R dos BIC_E , no entanto, não houve consenso na preferência. O mesmo tratamento com enzimas libertadoras de aroma não se mostrou, portanto, adequado à melhoria da qualidade do aroma no vinho Bical.

6º Encontro de Química de Alimentos, Lisboa

Tabela 1. Compostos voláteis identificados nos extractos de diclorometano de vinhos das castas Maria Gomes (MG) e Bical (BIC) sem tratamento enzimático (R) e com tratamento enzimático (E), agrupados por classes químicas.

Pico Nº	Composto	Ident. ^a	Concentração ^b (mg/L)			
			MG _R	MG _E	BIC _R	BIC _E
Terpenóides						
19	linalol	A, B, C	1.59 (5)	1.23 (1)	---	---
24	hotrienol	B, C	0.60 (4)	0.40 (3)	---	---
31	α-terpineol	A, B, C	0.53 (3)	0.42 (2)	---	---
33	óxido E-pirânico de linalol	B, C	tr.	tr.	---	---
38	geraniol	A, B, C	0.09 (6)	0.15 (5)	0.88 (6)	0.47 (4)
44	3,7-dimetilocta-1,5-dieno-3,7-diol	B, C	tr.	tr.	---	---
46	3,7-dimetilocta-1-eno-3,7-diol	B, C	0.40 (7)	0.43 (2)	tr.	tr.
52	3,7-dimetilocta-1,7-dieno-3,6-diol	B, C	tr.	tr.	---	---
58	(E)-2,6-dimetilocta-2,7-dieno-1,6-diol	B, C	---	1.34 (8)	---	tr.
61	(Z)-2,6-dimetilocta-2,7-dieno-1,6-diol	B, C	2.03 (6)	3.10 (4)	---	---
62	ácido gerânico	B, C	0.42 (6)	0.41 (10)	---	---
	Sub-total (mg/L)		5.66	7.48	0.88	0.47
	Sub-total (%)		2.84	3.45	0.47	0.25
Alcoóis						
3	4-metil-1-pentanol	B, C	0.14 (3)	0.24 (5)	tr.	0.16 (9)
6	1-hexanol	A, B, C	3.47 (6)	3.76 (8)	2.68 (8)	2.86 (3)
7	trans-3-hexeno-1-ol	A, B, C	tr.	0.53 (5)	---	0.37 (9)
8	3-etoxi-1-propanol	B, C	0.62 (7)	0.71 (7)	tr.	0.33 (6)
9	cis-3-hexeno-1-ol	A, B, C	0.17 (7)	0.17 (2)	---	---
10	trans-2-hexeno-1-ol	A, B, C	0.15 (3)	0.13 (8)	tr.	0.13 (9)
15	2-(metiltilio)etanol	B, C	0.11 (8)	0.11 (10)	tr.	0.09 (5)
17	álcool desconhecido (m/z 69, 45, 43, 87)	B	0.20 (4)	0.13 (7)	tr.	0.12 (4)
18	(R,R)- + (S,S)-2,3-butanodiol	A, B, C	16.88 (2)	9.31 (6)	10.05 (8)	12.62 (8)
21	(R,S)-2,3-butanodiol	A, B, C	7.56 (9)	5.46 (7)	3.19 (7)	5.10 (5)
22	propilenoglicol	B, C	1.08 (9)	---	0.29 (7)	---
32	metionol	A, B, C	1.19 (9)	0.76 (5)	1.08 (5)	1.46 (3)
40	álcool benzílico	A, B, C	1.82 (5)	4.06 (2)	2.42 (6)	5.14 (3)
43	álcool 2-feniletílico	A, B, C	19.19 (4)	21.17 (5)	20.28 (2)	24.15 (2)
47	fenol	A, B, C	0.14 (9)	0.25 (8)	tr.	tr.
54	4-vinil-2-metoxifenol	A, B, C	0.34 (6)	0.91 (8)	0.20 (5)	0.19 (6)
	Sub-total (mg/L)		53.05	47.69	40.18	52.73
	Sub-total (%)		26.64	22.03	21.36	28.03
Ésteres						
1	acetato de hexilo	A, B, C	tr.	0.09 (2)	---	---
5	2-hidroxiopropanoato de etilo	B, C	35.95 (3)	53.70 (2)	29.74 (6)	35.90 (7)
11	octanoato de etilo	A, B, C	1.48 (5)	1.60 (7)	1.15 (6)	1.60 (4)
14	3-hidroxi-butanatoato de etilo	B, C	0.36 (10)	0.29 (7)	0.22 (4)	0.33 (5)
26	decanoato de etilo	A, B, C	0.84 (10)	0.66 (6)	0.63 (8)	0.67 (5)
30	butanodioato de dietilo	B, C	5.29 (1)	3.12 (8)	6.95 (5)	7.15 (2)
34	1,3-diacetoxipropano	B, C	0.73 (6)	0.43 (6)	0.63 (5)	0.40 (3)
35	acetato de 2-feniletílico	A, B, C	0.15 (2)	0.13 (7)	tr.	0.10 (10)
36	4-hidroxi-butanatoato de etilo	B, C	0.86 (8)	0.63 (2)	0.66 (7)	0.82 (5)
42	1,4-diacetoxibutano	B, C	0.29 (7)	0.35 (3)	---	---
49	hidroxibutanodioato de dietilo	B, C	1.19 (2)	1.39 (9)	0.46 (7)	0.43 (9)
53	2-hidroxi-pentanodioato de dietilo	B, C	0.90 (9)	1.15 (9)	0.60 (10)	0.49 (1)
56	2-hidroxi-3-fenilpropanoato de etilo	B, C	0.97 (10)	1.42 (9)	0.36 (10)	0.66 (8)
63	butanodioato de metoxicarbonilo	B, C	0.81 (11)	1.00 (13)	---	---
	Sub-total (mg/L)		49.83	65.97	41.38	48.55
	Sub-total (%)		25.03	30.46	22.00	25.81
Ácidos						
12	ácido acético	A, B, C	13.30 (6)	13.59 (6)	14.43 (6)	18.06 (8)
16	ácido propanóico	A, B, C	---	0.07 (3)	---	0.10 (8)
20	ácido isobutírico	A, B, C	1.92 (12)	1.07 (6)	1.19 (9)	1.97 (6)
25	ácido butírico	A, B, C	0.90 (8)	0.89 (8)	0.44 (8)	1.12 (8)
29	ácido 3-metilbutanóico	B, C	0.83 (7)	0.44 (7)	0.31 (9)	1.38 (3)
37	ácido hexanóico	A, B, C	5.94 (4)	6.20 (4)	4.37 (8)	5.79 (1)
45	ácido trans-2-hexanóico	A, B, C	0.08 (9)	tr.	---	---
51	ácido octanóico	A, B, C	11.58 (7)	11.71 (2)	10.30 (1)	10.35 (3)
57	ácido decanóico	A, B, C	5.48 (2)	5.70 (3)	3.56 (9)	3.82 (9)
	Sub-total (mg/L)		40.05	39.67	34.61	42.58
	Sub-total (%)		20.11	18.32	18.40	22.64
Lactonas						
23	γ-butirolactona	A, B, C	3.54 (11)	2.99 (3)	3.36 (5)	4.67 (7)
39	di-hidro-2-metil-3-(2H)-furanona	B, C	---	tr.	---	---
48	pantolactona	B, C	0.52 (9)	0.56 (6)	0.64 (4)	3.70 (6)
50	5-acetil-di-hidro-2-(3H)-furanona	B, C	tr.	0.30 (7)	tr.	0.09 (4)
55	4-etoxicarbonil-γ-butirolactona	B, C	1.84 (6)	2.95 (3)	1.10 (9)	tr.
59	4-(1-hidroxi-etil)-γ-butanolactona	B, C	0.94 (10)	1.14 (10)	1.41 (8)	1.33 (14)
60	butirolactona do ácido 2-hidroxi-metilbenzóico	B, C	0.46 (8)	0.50 (3)	tr.	tr.
64	4-(1-hidroxi-etil)-γ-butanolactona	B, C	0.79 (5)	1.04 (14)	0.90 (9)	0.77 (1)
	Sub-total (mg/L)		8.10	9.48	7.40	10.56
	Sub-total (%)^c		4.07	4.38	3.93	5.62
Outros						
1	3-hidroxi-2-butanona	A, B, C	2.49 (4)	3.53 (10)	12.46 (6)	1.57 (2)
4	3-hidroxi-2-pentanona	B, C	0.27 (7)	0.34 (9)	tr.	---
13	benzaldeído + ácido desconhecido	A, B, C	0.08 (7)	0.09 (9)	0.18 (6)	0.23 (5)
27	N-metilacetamida	B, C	0.29 (7)	0.16 (9)	0.12 (7)	0.16 (14)
28	2,2-dimetil-1,3-dioxolano	B, C	0.30 (6)	0.16 (6)	0.11 (8)	0.16 (14)
41	N-(3-metilbutil)acetamida	B, C	0.52 (4)	0.61 (3)	6.30 (6)	4.30 (1)
65	desconhecido (m/z 101, 45, 55, 73)	-	38.48 (1)	41.35 (11)	44.50 (1)	26.77 (3)
66	2,3-di-hidrobenezofurano	B, C	---	tr.	---	---
	Sub-total (mg/L)		42.43	46.25	63.66	33.19
	Sub-total (%)^c		21.31	21.36	33.84	17.65
TOTAL (mg/L)			199.12	216.53	188.12	188.08

6º Encontro de Química de Alimentos, Lisboa

MG_R- Vinho Maria Gomes não tratado com enzimas libertadoras de aroma, usado como referência, **MG_E**- Vinho Maria Gomes tratados com enzimas libertadoras de aroma, **BIC_R**- Vinho Bical não tratado com enzimas libertadoras de aroma, usado como referência, e **BIC_E**- Vinho Bical tratado com enzimas libertadoras de aroma.

^a Identificação dos compostos: A- com base no espectro de massa e tempo de retenção dado pelo composto padrão; B- com base no espectro de massa dado pela base de dados (Wiley 275); C- com base no espectro de massa encontrado na literatura. ^b Concentração- média de 4 réplicas, números em parêntesis correspondem ao coeficiente de variação (%).

Tabela 2. Análise sensorial dos vinhos monovarietais Maria Gomes e Bical com e sem tratamento enzimático, da colheita de 1997.

Vinhos	Número de provadores	Mínimo de respostas correctas (p=5%)	% de respostas correctas	Preferências
Maria Gomes	5	4	100	5 MG _E
Bical	5	4	80	2 BIC _R 2 BIC _E

AGRADECIMENTOS

Este trabalho teve o suporte financeiro do PAMAF, Projecto 6039. P. Coutinho tem uma bolsa de doutoramento pela Universidade de Aveiro.

REFERÊNCIAS

- (1) BAYONOVE, C.; GUNATA, Y. Z.; SAPIS, J. C.; BAUMES, R. L. ; DUGELAY, I. ; GRASSIN, C., 1990. Augmentation des arômes dans le vin et utilisation d'enzymes. *Rev. Oenol.*, 64:15-18.
- (2) VÁZQUEZ, L. C.; PÉREZ-COELLO, M. S.; CABEZUDO, M. D. 2002. Effects of enzyme treatment and skin extraction on varietal volatile in Spanish wines made from Chardonnay, Muscat, Airén, and Macebeo grapes. *Anal. Chim. Acta.*, 458:39-44.
- (3) ROCHA, S.; COUTINHO, P.; BARROS, A.; COIMBRA, M. A.; DELGADILLO, I.; DIAS CARDOSO, A., 2000. Aroma Potencial of two Bairrada white grape varieties: Maria Gomes e Bical. *J. Agric. Food Chem.*, 48 (10): 4802-4807.
- (4) BOCK, G.; BRENDA, I., SCHREIER, P., 1986. Biotransformation of linalool by *Botrytis cinerea*. *J. Food Sci.*, 15: 659-662.