

Caracterização terpênica de vinhos da variedade Lorena

Ângela Rossi Marcon ⁽¹⁾
Gilberto João Carneili ⁽¹⁾
Sandra Valduga Dutra ⁽¹⁾
Fernanda Spinelli ⁽¹⁾
Laurien Adami ⁽¹⁾
Susiane Leonardelli ⁽¹⁾
Vanessa Webber ⁽¹⁾
Mauro Zanus ⁽²⁾
Regina Vanderlinde ^(1,3)

Resumo

A produção de vinhos é uma das atividades mais tradicionais na Região Sul do país e está diretamente relacionada com a qualidade da uva utilizada. Identificar os componentes e precursores aromáticos é importante para o desenvolvimento de produtos a partir de novas variedades. Para se obter um bom vinho, deve-se conhecer quais são os aromas mais pronunciados e seu desenvolvimento durante a fermentação. Destaca-se a importância do estudo dos compostos terpênicos em variedades de aroma primário pronunciado, que influenciam no perfil aromático dos vinhos. Este trabalho teve como objetivo identificar e quantificar os principais compostos aromáticos (terpenos) e verificar sua influência na constituição aromática dos vinhos da variedade Lorena elaborados com diferentes tempos de maceração. A análise dos terpenos foi realizada por cromatografia gasosa com espectrometria de massa. Nos vinhos sem maceração são encontrados somente linalol e limoneno e com três dias de maceração observa-se uma quantidade elevada de α -terpineol. Todos os teores de terpenos encontrados são superiores aos níveis de percepção olfativa em mostos e os vinhos que se destacam pela melhor nota são os vinhos elaborados sem maceração.

Termos para indexação: lorena, terpenos, linalol, geraniol, citrionelol.

Terpenic characterization of wines Lorena variety

Abstract

Wine production is one of the most traditional activities in the Rio Grande do Sul, and it is directly related to the quality of the grapes used. Identify the components and aromatic precursors is imperative for the development of products based on new varieties. To obtain a good wine, you should know which are the flavors more pronounced and its development during fermentation. The work highlights the importance of the study of terpene compounds in primary pronounced aroma varieties, which influence the aroma profile of wines. This study aimed to identify and quantify the major aromatic compounds (terpenes) and check its influence in the formation of aromatic wines of the variety Lorena made with different maceration times. The analysis of terpenes were performed by gas chromatography with mass spectrometry. In wines without maceration are found only linalool and limonene, and with 3 days of maceration are observed a high amount of α -terpineol. All levels of terpenes found are above the levels of olfactory perception in musts and wines that offer the best note are wines without maceration.

Index terms: lorena, terpenes, linalol, geraniol, citrionelol.

¹Laboratório de Referência Enológica - IBRAVIN. enologiars@gmail.com
Av. da Vindima, 1855. CEP 95084-470
Caxias do Sul - RS.

²EMBRAPA Uva e Vinho.
zanus@embrapa.cnpv.br.
Rua Livramento, 515 CEP 95700-000
Bento Gonçalves - RS.

³Universidade de Caxias do Sul.
rvanderl@ucs.br.
Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130.
CEP 95070-560. Caxias do Sul- RS.

Introdução

De todas as bebidas alcoólicas, o vinho apresenta a maior variação de aromas (Pederson et al., 2003). Os aromas dos vinhos são constituídos por centenas de compostos voláteis, cujos teores variam de miligramas por litro até nanogramas por litro (Ribéreau-Gayon et al., 2003b). A produção dos aromas é influenciada pelo meio ambiente, variedade e maturação da uva, condições de fermentação (pH, temperatura, levedura), processos de vinificação (métodos e tratamentos enológicos) e envelhecimento (maturação na garrafa). Os aromas possuem várias classes de compostos como hidrocarbonetos, álcoois, terpenos, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos, éteres, lactonas, bases, compostos sulfurados, compostos halogenados e nitrilos (Rapp, 1988, apud Vas et al., 1998).

A classificação das substâncias aromáticas é definida através dos aromas varietais, pré-fermentativos, fermentativos e pós-fermentativos (Fregoni et al., 2008).

Os compostos do aroma varietal estão agrupados em três grandes grupos: substâncias aromáticas ligadas à variedade; precursores de origem varietal, precursores voláteis, não aromáticos (glicosídicos, ácidos fenólicos, ácidos graxos), e compostos aromáticos voláteis instáveis (terpenos, dióis terpênicos, etc.) (Bayonove, 2000; Castro Vázquez et al., 2002). Os compostos monoterpênicos são modificados devido às reações que acontecem durante a maturação (Flanzy, 2003).

É possível encontrar aproximadamente quarenta compostos terpênicos em uvas. Os monoterpênicos mais odoríferos são os álcoois monoterpênicos, como o linalol, o α -terpeniol, o nerol, o geraniol, o citronelol e o trienol cujos aromas florais recordam a essência de rosa (Tabela 1). Os níveis de percepção olfativa são baixos e estão entre dezenas e centenas de $\mu\text{g L}^{-1}$. Os monoterpênicos mais odoríferos são o citronelol e o linalol, com-

preendem um papel importante no aroma das uvas e dos vinhos da família dos moscatéis pois sua concentração pode ser muito superior ao seu nível de percepção olfativa (Ribéreau-Gayon et al., 2003b).

A concentração de monoterpênicos no vinho pode aumentar durante sua conservação, como consequência da hidrólise ácida dos glicosídeos terpênicos. O estudo da cinética de hidrólise destes compostos, adicionados em um vinho que inicialmente não os continha, mostrou uma diferença notável entre os glicosídeos de álcoois primários (geraniol, nerol) e os de álcool terciário (linalol) (Voirin, 1990). Após um mês de conservação (16-18°C) os primeiros permanecem estáveis e os segundos vão diminuir seu conteúdo em torno de 20% (Flanzy, 2003).

Nas uvas foram identificados aldeídos (geraniol, linalol), ácidos (ácido trans-gerânico) e ésteres monoterpênicos (acetato de geraniol e acetato de nerol) (Schreier et al., 1976; Di Stefano et al., 1993). Os aldeídos são reduzidos no transcurso da fermentação em álcoois. Alguns mentenedióis, derivados do α -terpineol, também tem sido objeto de estudos recentes (Bitteur et al., 1990; Versini et al., 1992), porém são pouco aromáticos (Sefton et al., 1994).

A variedade BRS Lorena é uma cultivar híbrida obtida a partir do cruzamento entre Malvasia Bianca e Seyval, desenvolvida pela Embrapa Uva e Vinho em 1986, com elevado potencial aromático, médio vigor e alta fertilidade (EMBRAPA, 2003).

Atualmente não existem estudos sobre os terpenos da variedade Lorena. Por esta razão, o trabalho teve como objetivo identificá-los e quantificá-los, verificando sua influência na constituição aromática dos vinhos elaborados a partir desta variedade em diferentes tempos de maceração.

Material e Métodos

As microvinificações (20L) foram realizadas na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) no Centro Nacional da Uva e Vinho (CNPUV), localizada em Bento Gonçalves. A uva da variedade Lorena foi fermentada sem

a casca (tempo 0) e com diferentes tempos de maceração (3, 6, 9, 12, 15 dias). As fermentações foram realizadas em triplicata, com controle de temperatura, levedura *Saccharomyces cerevisiae* variedade *bayanus*, estabilização tartárica a frio,

filtração e posteriormente os vinhos foram engarrafados.

As análises foram realizadas no Laboratório de Referência Enológica (LAREN), da Secretaria, Pecuária e Agronegócio do RS (SEAPA). Os padrões de limoneno, linalol, α -terpineol, citrionelol, nerol, geraniol, nerolidol, 3-octanol, foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A solução padrão (1g.L^{-1}) de cada composto foi preparada em solução hidroalcoólica 50% v/v.

Determinação de terpenos

Os terpenos (limoneno, linalol, α -terpineol, citrionelol, nerol, geraniol, nerolidol), foram analisados utilizando-se micro-extração em fase sólida (SPME) com fibra de Polyacrilat marca Supelco. Em 40mL de vinho foi adicionado 9g de NaCl e 80 μL de padrão interno (3-octanol) a 250 mg. L⁻¹. A amostra foi agitada a 30°C por 10 min e após inseriu-se a fibra (PSMS 100 μm) no espaço acima do líquido (*headspace*) mantendo em agitação por 40 min. A fibra foi injetada no cromatógrafo Agilent® Plus série 6890 equi-

Resultados e Discussão

Na Tabela 2 estão apresentados os teores dos terpenos dos vinhos da variedade Lorena microvinificados com diferentes tempos de maceração e sem maceração.

Dentre os terpenos analisados e encontrados nos vinhos o limoneno apresentou os níveis mais baixos em relação aos demais, em todos os tempos testados. Nos vinhos sem maceração foram encontrados somente linalol ($564\ \mu\text{g.L}^{-1}$) e limoneno ($17\ \mu\text{g.L}^{-1}$). Os valores encontrados para o linalol foram superiores aos níveis de percepção olfativa ($50\ \mu\text{g.L}^{-1}$) (Ribéreau-Gayon et al., 2003). O teor encontrado desse terpeno nos vinhos sem maceração foi 10 vezes superior ao nível de percepção olfativa.

Nos vinhos elaborados com três dias de maceração observou-se uma quantidade elevada de α -terpineol ($2649\ \mu\text{g.L}^{-1}$), sendo que o nível de percepção olfativa é de $400\ \mu\text{g.L}^{-1}$ (Ribéreau-Gayon et al., 2003). Já o citrionelol apresentou as maiores concentrações, quando comparado aos outros compostos. Carrau et al., 2005 estudaram a produção de terpenos por diferentes cepas de leveduras em meio artificial e concluíram que o linalol e o α -terpineol são os terpenos produ-

pado com detector seletivo de massa 5973 Agilent (EUA) (GCMS). A temperatura do injetor foi 250°C; temperatura de transferência 280°C, injeção *splitless* com permanência da fibra no injetor por 5 min e abertura da válvula *splitless* após 5 min. Deixou-se a fibra em dessorção por 5 min. Após levantou-se a fibra e retirou-se do injetor. A coluna utilizada foi HP - Inovax (Polietileno Glicol - 60m x 250 μm x 0,25 μm), com hélio 5.0, em fluxo de 2,0 mL.min⁻¹. As condições do forno foram 50°C por 1 min; 50° a 60° por 10°C.min⁻¹, por 1min; 60° a 200° a 25 °C.min⁻¹, por 8 min, com fluxo de 1 mL.min⁻¹.

Análise sensorial

Os vinhos microvinificados foram avaliados através da análise sensorial por um grupo de 12 degustadores, conforme ficha da OIV (1999). Os requisitos avaliados compreenderam exame visual (intensidades de cor, tonalidade dominante e apreciação visual), olfativo (intensidades globais, descritores percebidos, eventuais defeitos), gustativo (características básicas de gosto e a apreciação gustativa) e qualidade total.

zidos em maior quantidade, independente da cepa testada.

A partir de seis dias de maceração todos os terpenos analisados foram encontrados nos vinhos, com exceção do nerolidol, que não foi encontrado em nenhum tempo de maceração testado.

Podemos observar que a maior extração dos terpenos nos vinhos ocorreu com seis dias de maceração (Tabela 2).

Os monoterpenos mais odoríferos são o citrionelol e o linalol. Compreendem um papel importante no aroma das uvas e dos vinhos da família dos moscatéis, pois sua concentração pode ser muito superior ao seu nível de percepção olfativa (Ribéreau-Gayon et al., 2003).

Na Figura 1, estão apresentadas as médias dos degustadores para os vinhos da variedade Lorena microvinificados com diferentes tempos de maceração. Observa-se que o vinho que elaborado sem maceração obteve a melhor nota (82,67). À medida que o tempo de maceração aumenta diminuíram as notas atribuídas aos vinhos, sendo que com quinze dias de maceração a média foi de 74,0.

Conclusões

- 1) Todos os teores de terpenos encontrados são superiores aos níveis de percepção olfativa em mostos, caracterizando forte poder aromático da variedade.
- 2) Os vinhos com as maiores notas, atribuída pelos degustadores, são os vinhos elaborados sem maceração.

Referências

BAYONOVE, C. El aroma varietal: el potencial aromático de la uva. In: FLANZY, C. (Coordenador). **Enología: Fundamentos Científicos y Tecnológicos**. Mundi Prensa. 2000. p. 137-146.

BITTEUR S. M., BAUMES R., BAYONOVE C. L., VERSINI G., MARTIN C. A., DALLA SERRA A. 2-Exo-Hydroxy-1,8-cineole: a new component from grape var. Sauvignon. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v.38, p.1210-1213, 1990.

CASTRO-VÁZQUES, L. PÉREZ-COELLO, M.S.; CABEZUDO, M.D. Effects of enzyme treatment and skin extraction on varietal volatiles in Spanish wines mad from Chardonnay, Muscat, Airén and Macabeo grapes. **Analytica Chimica Acta**, v.458, p.39-44, 2002.

CARRAU, FM., MEDINA, K., BOIDO, E., FARINA, L., GAGGERO, C., DELLACASSA, E., VERSINI, G., HENSCHKE, PA., De novo synthesis of monoterpenes by *Saccharomyces cerevisiae* wine yeasts. **Fems Microbiology Letters**, v. 243, p. 107-115, 2005.

CROUZET, J. Los constituyentes volátiles de la etapa prefermentativa. In: FLANZY, C. (Coordenador). **Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos**. Mundi Prensa, 2000. p. 146-147.

DI STEFANO R., MAGGIOROTTO G., In C. R. **Du Symposium Internacional**. Connaissance aromatique des cépages et qualité des vins, Montpellier, Rev. Fr. Oenologies Ed. , 1993.

EMBRAPA UVA E VINHO. **Uvas americanas e híbridas para processamento em clima temperado**. Sistemas de Produção, 2 ISSN 1678-8761 Jan./2003 Disponível em <<http://www.cnpv.embrapa.br/publica/sprod/UvaAmericanaHibridaClimaTemperado/cultivar.htm>>. Acesso em: 20 jun. 2009.

FLANZY, C. **Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos**. 2ª ed. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa. 2003, 783p.

FREGONI M., FREGONI C., FERRARINI R., SPAGNOLLI F. **Chimica viticolo-enologica. Elementi per la didattica di settore**. 5ª ed. Torino: Editora Reda Torino. 2008, p.91-96.

3) Sem maceração, o terpeno encontrado em maior concentração é o linalol.

4) A maior concentração de terpenos é obtida com 6 dias de maceração, com alta concentração de citronelol, seguido do linalol, α -terpeniol e geraniol.

5) O nerolidol não é encontrado na cultivar Lorenna.

OIV. **Norme des concours internationaux de boissons d'origine vitivinicole**. Disponível em <www.oiv.int> 1999. Acesso em 28 abril 2011.

PEDERSEN, D. S.; CAPONE, D. L.; SKOUROUMOUNIS, G. K., POLLNITZ A. P., SEFTON M. A. Quantitative analysis of geraniol, nerol, linalool, and alpha-terpineol in wine. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v: 375, p: 517-522, 2003.

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A. & DUBOURDIEU, D. **Tratado de enología. Tomo 2. Química del vino. Estabilización y tratamientos**. Buenos Aires: Hemisferio Sur. 2003, 655p.

RIZZON, L.A Incidence de la macération sur la composition chimique des vins. **Thèse de doctorat en oenologie-ampélogie**. 1985. 225p. Tese (Doutorado) Université de Bordeaux II, Bordeaux, France.

SCHREIER P., DRAWERT F., JUNKER A., Identification of volatile constituents from grapes. **Journal Agriculture and Food Chemistry**, v.24, p.331-336, 1976.

SEFTON M. A., FRANCIS I. L., WILLIAMS P. J., Free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Sauvignon Blanc. **Journal Food Science**, v.59, p.142-147, 1994.

VAS, GY.; KÓTELEKY, K.; FARKAS, M.; DOBÓ, A.; VÉKEY, K. Fast screening method for wine headspace compounds using solid-phase microextraction (SPME) and Capillary GC Technique. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.49, p.100-104, 1998.

VERSINI G., RAPP A., DALLA-SERRA A., In: P. Schreier et P. Winterhalter Ed., Würzburg, C. R. **Du Symposium International Flavour Precursors. Analysis-Generation-Biotechnology**. Alemanha, 1992. 243p.

VOIRIN, S ; BAUMES, R ; BAYONOVE, C. M'BAIRAROUA O, TAPIERO C. Synthesis and NMR spectral properties of grape monoterpenyl glycosides. **Carbohydrate Research**, v.207, p.39-56, 1990.



Tabela 1 | Teores de monoterpenos em mostos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

Monoterpeno	Descrição olfativa	Nível de percepção olfativa	Moscatel de Alexandria	Moscatel de Frontignano	Gewurz-traminer	Albarino	Riesling	Muscadelle	Sauvignon
Linalol	Rosa	50	455	473	6	80	40	50	17
α -terpineol	Lírio	400	78	87	3	37	25	12	9
Citronelol	Citronela	18	nd	nd	12	nd	4	3	2
Nerol	Rosa	400	94	135	43	97	23	4	5
Geraniol	Rosa	130	506	327	218	58	35	16	5
Ho-trienol	Tilo	110	nd	nd	nd	127	25	nd	nd

nd: não detectado

Fonte: Ribéreau-Gayon et al., 2003

Tabela 2 | Teores de terpenos ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em vinhos Lorena microvinificados com diferentes tempos de maceração

Terpeno	Dias de maceração					
	0	3	6	9	12	15
Limoneno	17	10	2	22	14	2
Linalol	564	725	2059	1974	1729	2021
α -Terpeniol	nd	2649	1115	769	864	717
Citronelol	nd	nd	2695	2074	2601	2548
Nerol	nd	nd	618	379	458	449
Geraniol	nd	nd	1709	1163	1423	1557
Nerodiol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Soma	581	3384	8198	6381	7089	7294

nd: não detectado

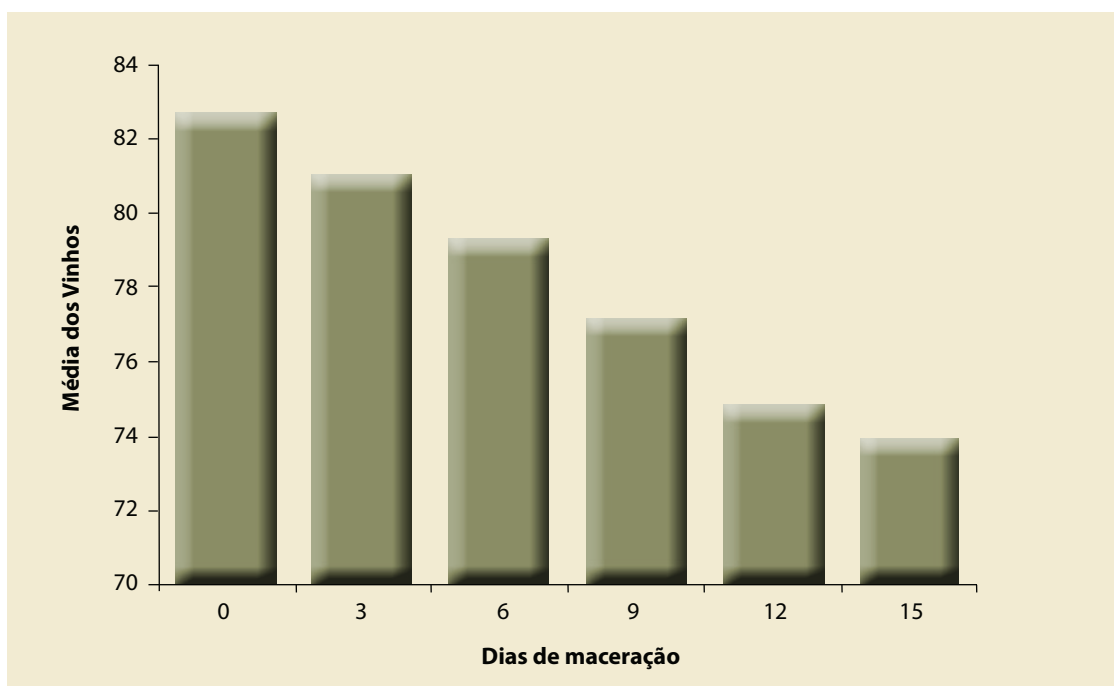


Figura 1 | Nota média atribuída pelos degustadores, aos vinhos da variedade Lorena microvinificados com diferentes tempos de maceração.