

OS COMPOSTOS POLIFENÓLICOS DAS UVAS E DOS VINHOS

Maria João Cabrita, Jorge Ricardo-da-Silva e Olga Laureano

INSTITUTO SUPERIOR DE AGRONOMIA, UNIVERSIDAD TÉCNICA DE LISBOA

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

1. Introdução

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

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

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

1.1. Características da estrutura polifenólica

Uma das possíveis classificações dos polifenóis das uvas e dos vinhos é a sua divisão em compostos flavonóides e em não flavonóides. Do primeiro grupo fazem parte as flavanas, os flavonóis e as antocianinas, estas últimas apenas existentes nas uvas tintas, e ao segundo grupo

pertencem os ácidos benzóicos e os ésteres tartáricos dos ácidos da série cinâmica. Existem ainda outros compostos fenólicos como os estilbenos e os fenóis voláteis.

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

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

1.2. Localização nas diferentes partes da uva

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

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

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

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

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

1.3 Compostos de natureza não flavonóide

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

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

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

1.3.1. Ácidos benzóicos

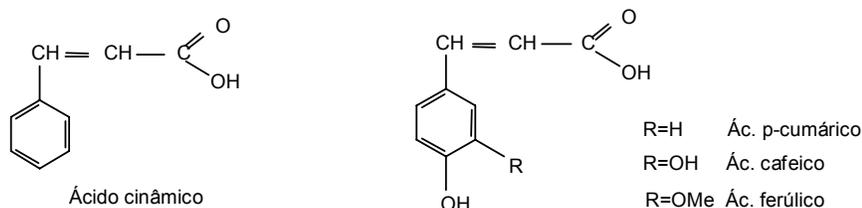
Dos ácidos derivados do ácido benzóico, os mais importantes são os ácidos vanílico, siríngico e salicílico, que aparecem ligados às paredes celulares e, principalmente, o ácido gálico que se encontra sob a forma de éster dos flavanóis. Outros ácidos benzóicos existentes em menor quantidade são o protocatéquico,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

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

1.3.2. Ácidos hidroxicinamil tartáricos

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

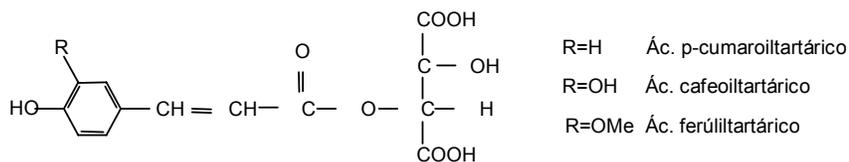
Figura 4.1 - Estrutura do ácido cinâmico e dos ácidos cinâmicos mais importantes



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

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

Figura 4.2 - Fórmula geral dos ácidos hidroxicinamiltartáricos



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

2. Compostos de natureza flavonóide

Os flavonóides são compostos fenólicos que se caracterizam por um esqueleto básico e comum C₆-C₃-C₆. A estrutura base consiste em dois anéis aromáticos ligados por um anel pirano

(Zoecklein *et al.*, 1995). Esta classe de compostos fenólicos pode-se dividir em famílias que se distinguem pelo grau de oxidação do anel pirano.

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

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

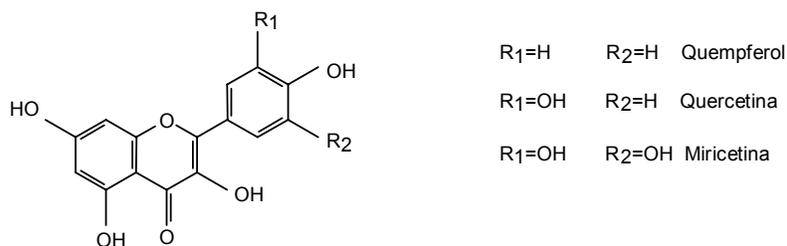
2.1. Flavonóis

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

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

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

Figura 4.3 – Fórmulas gerais dos flavonóis



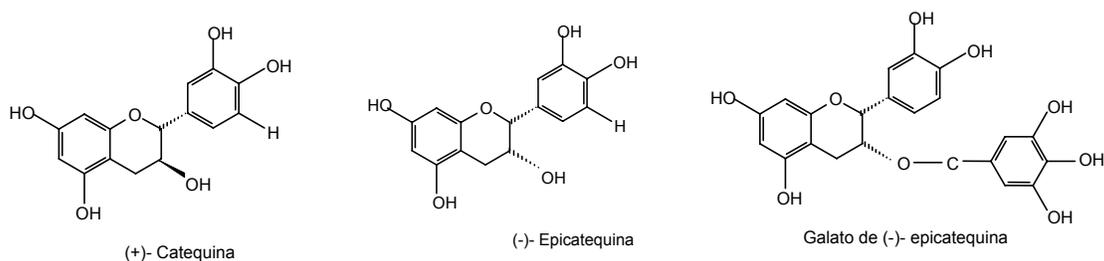
2.2. Flavanóis

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

Os flavano-3-ol caracterizam-se por possuírem um anel heterocíclico saturado. Os carbonos 2 e 3 são os centros assimétricos da molécula. Os principais flavan-3-ol que se

encontram nas uvas e nos vinhos são a (+)-catequina e a (-)-epicatequina, que são epímeros no carbono 3, e cuja estrutura se representa na figura 4.4. Ao contrário de outros flavonóides encontram-se nas uvas no estado livre, encontrando-se pequenas quantidades de galato de epicatequina. Nas películas das uvas a (+)-catequina é o flavan-3-ol mais representativo e a (-)-epicatequina aparece em menores quantidades (Haslam, 1980).

Figura 4.4 - Estruturas dos 3-flavanóis



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

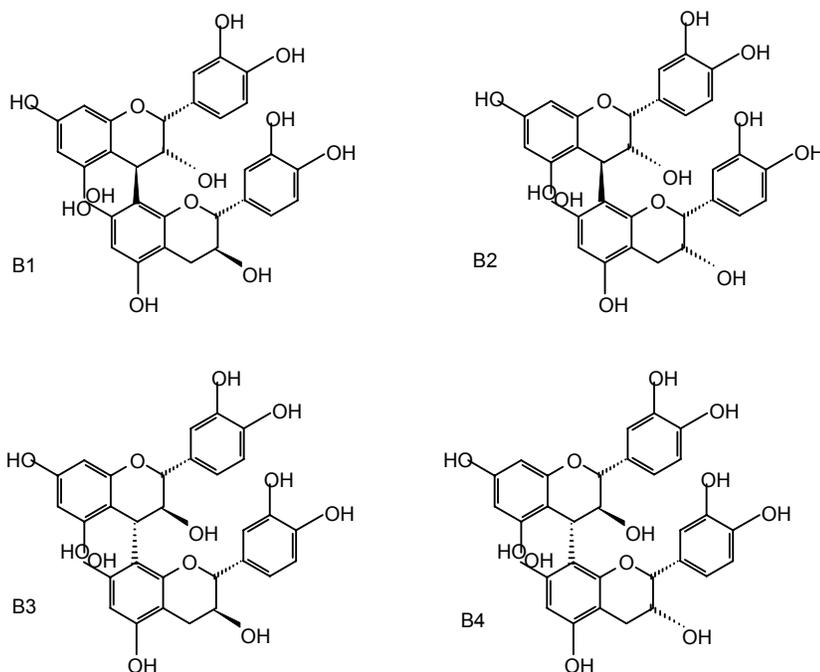
As proantocianidinas das uvas e dos vinhos são sobretudo procianidinas, ou seja oligómeros e polímeros de (+)catequina e (-)epicatequina unidas por ligações C₄-C₈ e em menor quantidade por ligações C₄-C₆ (Ricardo da Silva, 1995).

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

As procianidinas localizam-se principalmente nas partes sólidas das uvas. De casta para casta as diferenças nos teores de procianidinas são enormes mas o seu perfil mantém-se relativamente homogéneo. Assim a procianidina B1 é normalmente mais abundante nas películas enquanto a B2 é mais abundante nas grainhas. As procianidinas triméricas também se encontram

nas uvas, sendo o trímero 2 particularmente abundante nas películas (Ricardo da Silva, 1995). Por este motivo os vinhos tintos têm teores mais elevados de procianidinas que os vinhos brancos, porque a maceração a que são sujeitos provoca uma extracção das partes sólidas das uvas para o mosto. Já nos vinhos é a procianidina B1 a mais abundante de todas os oligómeros quantificáveis (Dallas *et al.*, 1995). A figura 4.5 mostra a estrutura das procianidinas dímeras.

Figura 4.5 – Estrutura das principais procianidinas



2.3. Antocianinas

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

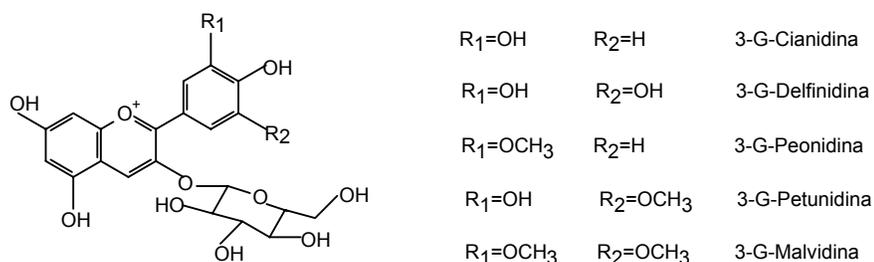
Estruturalmente são glucósidos de polihidroxi ou polimetoxi dos sais de flavilium (2-fenil-benzopirilo). Elas diferenciam-se pelo número de grupos hidroxi (oxidrilo) e o grau de metilação destes grupos presentes no anel lateral, o número e a natureza dos açúcares ligados à

molécula, e o número e natureza das cadeias alifáticas ou aromáticas esterificadas com os açúcares (Guerra, 1997).

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

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

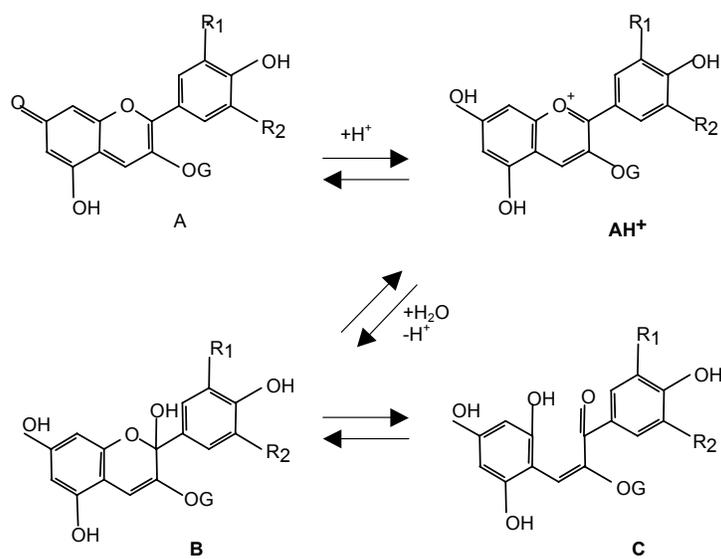
Figura 4.6 - Estrutura das antocianinas



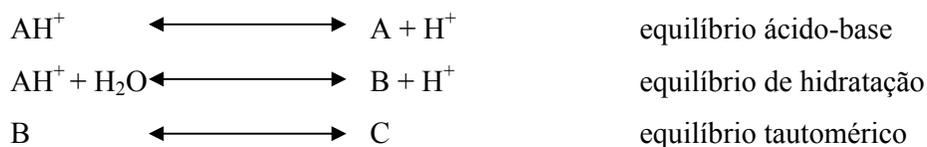
A cor das antocianinas varia consoante as estruturas químicas e as condições físico-químicas do meio. Geralmente a cor varia do rosa ao azul com o aumento dos grupos hidroxilo e o efeito inverso observa-se quando se substituem estes grupos por grupos metoxi. A um determinado pH as antocianinas-3-glucósido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

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

Figura 4.7 - Estrutura das antocianinas em equilíbrio



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



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

2.4. Taninos

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

Os taninos podem ser classificados em hidrolisáveis e não hidrolisáveis ou taninos condensados. Os primeiros resultam da ligação de um açúcar, geralmente a glucose, a um composto fenólico, principalmente o ácido gálico ou o ácido elágico. Estes compostos não

contêm moléculas de flavonóides e não aparecem naturalmente nas uvas. Eles estão presentes na madeira e por isso podem aparecer em vinhos armazenados ou envelhecidos em cascos.

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

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

3. Os compostos fenólicos nos vinhos

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

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

4. A cor dos vinhos

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

A cor dos vinhos é um atributo sensorial. Estando principalmente relacionada com os compostos fenólicos presentes nos vinhos, também a cor varia com as características das uvas,

com as técnicas de vinificação e com as numerosas reacções que têm lugar durante o armazenamento dos vinhos.

No caso particular dos vinhos tintos a cor varia constantemente durante a vinificação e armazenamento, com conseqüentes alterações organolépticas. Todas estas modificações são inevitáveis devido à reactividade dos compostos fenólicos, e ocorrem mais rapidamente durante o primeiro ano (Somers e Evans, 1896).

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

4.1. Métodos convencionais

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

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

4.2. O sistema CIELAB 1976

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

completamente transparente) (Bakker *et al.*, 1986). As coordenadas a^* e b^* formam um plano horizontal dentro deste sólido.

5. Parte Experimental

5.1. Material

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

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

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

5.2. Métodos

5.2.1. Espectrofotométricos

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

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

absorvância no visível de uma solução de vinho com etanol clorídrico. As antocianinas livres, previamente separadas por Sep-Pak C18 de 300 mg, são diluídas em etanol clorídrico e regista-se a absorvância máxima no visível.

5.2.2. Cromatográficos

5.2.2.1. Antocianinas

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

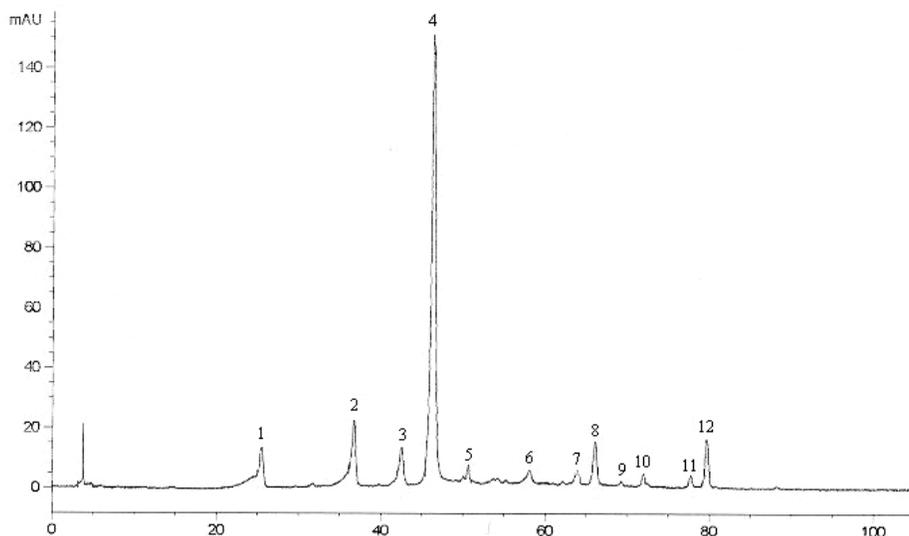
As antocianinas individuais das películas e dos vinhos foram analisadas nas condições descritas por Dallas e Laureano (1994). Recorreu-se a um HPLC Hewlett Packard 1050 equipado com uma bomba quaternária, um detector de comprimento de onda variável e um injector com uma ansa de 20 µl, acoplado a um sistema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

5.2.2.2. Procianidinas

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

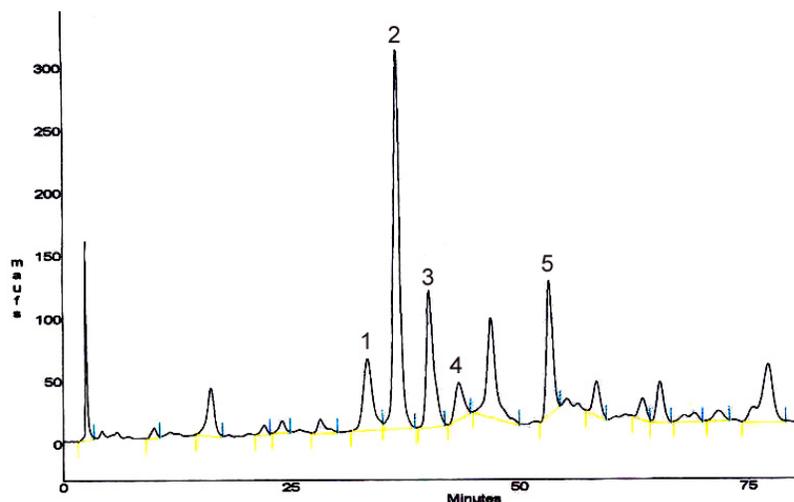
A análise foi efectuada num cromatógrafo líquido de alta eficiência da Konic 500B com um detector espectrofotométrico Konic Uvis 206 PHD, e uma válvula de injeção de 50 μ L. A coluna utilizada foi uma Lichrocart Superspher de fase reversa 100 C18 (Merck, Alemanha) com 5 μ m de compactação, 4 mm de diâmetro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

Figura 4.8 – Cromatograma tipo das antocianinas



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

Figura 4.9 – Cromatograma tipo das procianidinas



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

6. Resultados e Discussão

6.1. Os compostos fenólicos das uvas à vindima

6.1.1. Antocianinas monoméricas

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

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

Da observação dos valores apresentados podemos verificar que no ano de 1998 as uvas se apresentaram mais ricas nas diversas antocianinas monoméricas. Nas uvas da casta Castelão não

foram detectaram as antocianinas delphinidina-3-monoglucósido e a petunidina-3-monoglucósido. Nas uvas da casta Moreto também não se detectou a delphinidina-3-monoglucósido.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Quadro 4.2a - Valores e relações percentuais das antocianinas monoméricas das películas das uvas da casta

Trincadeira nas diferentes sub-regiões – Ensaio 2

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

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

ΣG – Σ antocianinas monoglucósido; ΣA – Σ antocianinas acetiladas; ΣC – Σ antocianinas cumariladas; mv3gluc – malvidina-3-monoglucósido; mv3acetilgluc – malvidina-3-acetilglucósido; mv3cumarilgluc – malvidina-3-cumarilglucósido; dl - delfinidina-3-monoglucósido; pt - petunidina-3-monoglucósido; mv - malvidina-3-monoglucósido; ci - cianidina-3-monoglucósido; pe - petunidina-3-monoglucósido

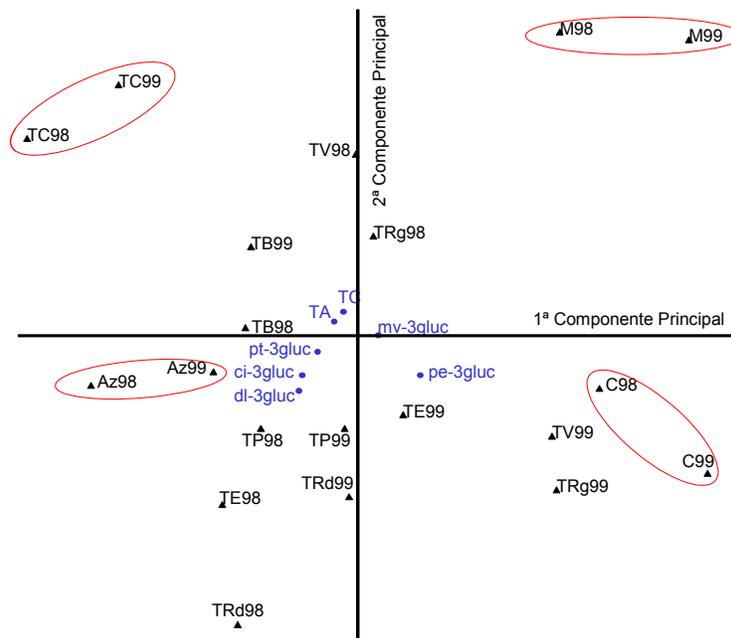
A razão entre as antocianinas com três substituições no anel B e as antocianinas com duas substituições apresenta um valor mais elevado na casta Tinta Caiada do que nas restantes castas em estudo. Esta razão está relacionada com as actividades enzimáticas responsáveis pela biossíntese das antocianinas,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

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

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

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

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



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

6.2. Os compostos fenólicos dos vinhos

6.2.1. Os compostos fenólicos dos vinhos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.2.2. Antocianinas

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

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

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

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

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

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

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

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

3-acetilglucósido; **pe-3cumarilgluc** - petunidina-3-cumarilglucósido; **pe-3cumarilgluc** - peonidina-3-cumarilglucósido; **mv-3cumarilgluc** - malvidina-3-cumarilglucósido; **nd** – não detectado.

Quadro 4.6 – Antocianinas monoméricas nos vinhos da casta Trincadeira nas diferentes sub-regiões - Ensaio 2

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

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

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

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

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

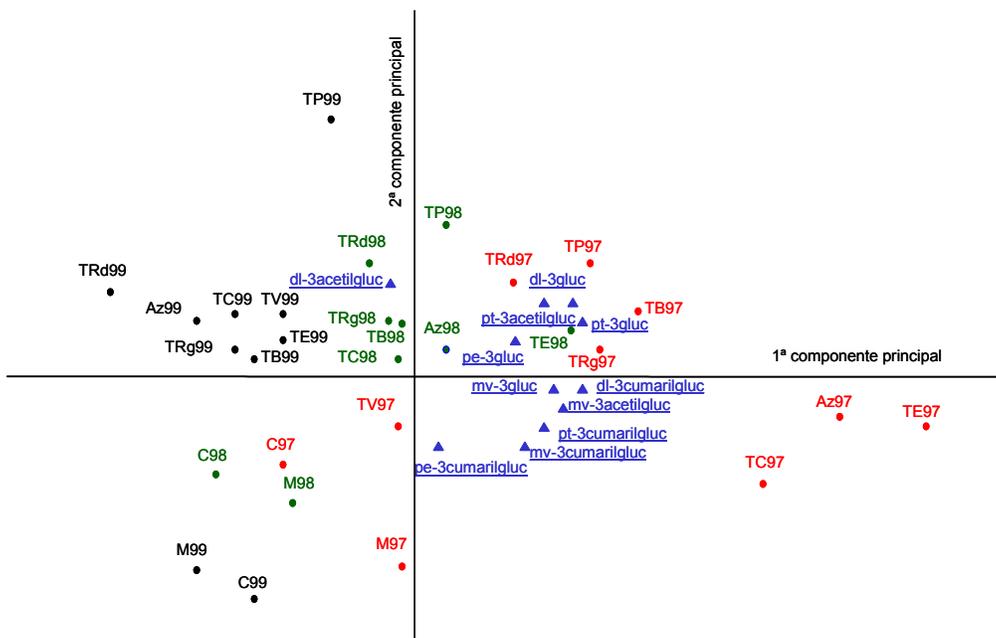
Para o total das antocianinas monoméricas doseadas por HPLC são as antocianinas monoglucósido as que mais contribuem. As antocianinas monoglucósido cumariladas são, regra geral, mais abundantes que as antocianinas monoglucósido acetiladas. Apenas em vinhos de 1999 das castas Aragonez e Tinta Caiada e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

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

A primeira componente principal contribui com 42,7% para explicar a variância entre as amostras e a segunda componente principal contribui com apenas 24,6%, apresentando valores próprios de 4,69 e 2,70 respectivamente. As antocianinas monoméricas petunidina-3-monoglucósido (0,789), malvidina-3-monoglucósido (0,729), petunidina-3-monoglucósido acetato (0,780), delphinidina-3-monoglucósido cumarilada (0,913) e malvidina-3-monoglucósido acetato (0,756) são os parâmetros que mais contribuem para a 1ª componente principal, encontrando-se entre parêntesis os seus coeficientes de correlação. A delphinidina-3-monoglucósido-acetato é a antocianina que mais contribui para a segunda componente principal com um coeficiente de correlação de 0,747. Da observação da figura ressalta uma influência

clara do ano com os vinhos de 1999 posicionados no quadrante definido pela parte negativa da primeira componente e pela parte positiva da segunda componente, os vinhos de 1998 posicionados ao longo da parte positiva da segunda componente, e a maior parte dos vinhos de 1997 posicionados na parte positiva da primeira componente. Acresce que, independentemente do ano, os vinhos das castas Castelão e Moreto se localizam no quadrante definido pelas partes negativas das duas componentes principais.

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



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

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

6.2.3. Procianidinas

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.3. A cor dos vinhos

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

Os vinhos brancos das diferentes castas apresentam valores de luminosidade (L) elevados, que é o mesmo que dizer que os vinhos tinham uma cor brilhante. Valdés (1999) em vinhos brancos da variedade Cayetana encontrou valores semelhantes. Os valores do parâmetro a* são negativos e os do parâmetro b* são positivos. Isto significa que a cor dos vinhos se

localiza no 2º quadrante do plano definido pelas variáveis (-a*) e (+b*) que é onde se situam as cores verdes a amarelas, o que significa que estes vinhos têm uma matriz amarela-esverdeada. Os valores de b* são superiores aos valores absolutos de a* o que implica que a componente amarela da cor destes vinhos é superior à componente verde. Os vinhos da casta Arinto apresentam sempre os valores mais elevados de b* sendo por isso os vinhos onde a componente amarela da cor será mais evidente.

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

	R	AV	RO	A	Pr
1997					
I	0,11	0,10	0,14	0,15	0,12
T	3,38	3,17	2,77	4,30	3,29
L	98,61	98,79	98,08	98,46	98,45
a*	-0,81	-0,73	-0,32	-1,29	-0,66
b*	5,68	5,15	6,88	7,39	5,69
1998					
I	0,10	0,11	0,13	0,15	0,07
T	4,05	3,44	3,48	4,41	4,92
L	98,73	98,45	98,12	98,08	99,26
a*	-1,06	-0,91	-1,30	-2,02	-0,97
b*	4,52	4,81	5,19	6,55	3,96
1999					
I	0,14	0,10	0,11	0,11	0,11
T	3,41	4,67	3,89	6,01	3,22
L	97,94	99,01	98,75	99,03	98,37
a*	-1,33	-1,13	-0,95	-1,68	-1,01
b*	6,17	5,06	5,58	6,17	4,39

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

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

Os vinhos tintos das diferentes castas em Évora (quadro 4.11) apresentam valores de intensidade variando entre 4,05 e 9,32. Dallas e Laureano (1994) referem valores de intensidade variando entre 6,6 e 10,6 para vinhos das castas Periquita, Tinta Roriz e Tinta Barroca com diferentes níveis de SO₂. Os mesmos autores referem para a tonalidade valores variando entre

0,47 e 0,64. Os vinhos do presente estudo apresentam valores de tonalidade ligeiramente superiores.

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

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

	E	P	B	Rd	Rg	V
1997						
I	0,11	0,06	0,06	0,09	0,08	0,11
T	3,38	5,17	5,00	4,06	4,04	3,22
L	98,61	99,48	99,20	98,96	99,23	98,58
a*	-0,81	-0,83	0,04	-0,93	-0,70	-0,52
b*	5,68	3,52	3,26	5,03	4,17	5,71
1998						
I	0,10	0,07		0,12	0,13	0,11
T	4,05	3,44		3,32	2,83	4,78
L	98,73	98,93		98,22	97,70	98,77
a*	-1,06	-0,74		-1,15	-1,03	-1,39
b*	4,52	2,75		4,64	4,63	5,73
1999						
I	0,14	0,07	0,08	0,08	0,06	0,10
T	3,41	11,90	4,00	6,45	7,33	5,49
L	97,94	99,74	99,11	99,34	99,65	99,20
a*	-1,33	-1,73	-0,85	-1,26	-1,03	-1,38
b*	6,17	4,64	4,16	4,71	3,64	5,46

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

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

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

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

I – intensidade; T – tonalidade; L – luminosidade.

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

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

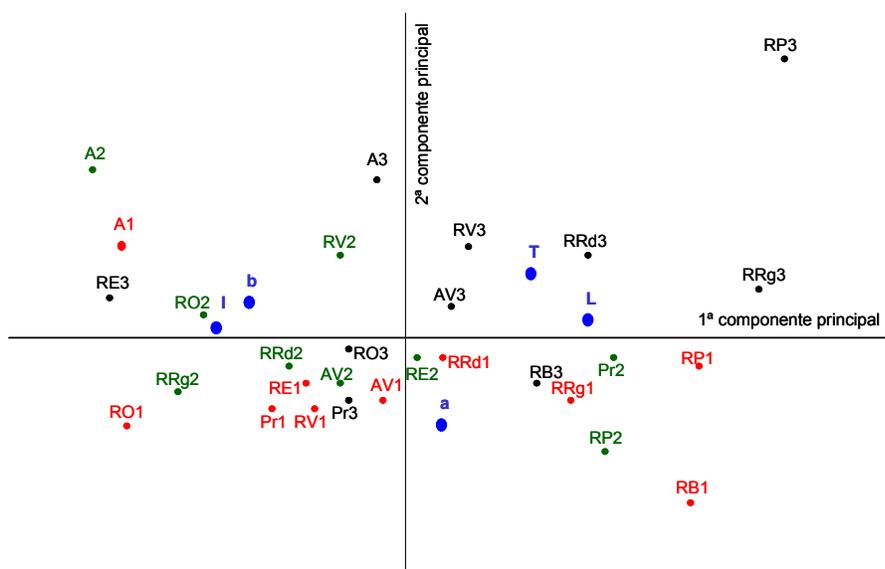
	E	P	B	Rd	Rg	V
1997						
I	7,18	14,11	6,98	7,44	6,86	5,53
T	0,75	0,62	0,68	0,65	0,64	0,81
L	79,68	62,38	78,77	77,55	79,10	84,53
a*	21,34	38,38	23,02	25,06	24,12	15,92
b*	5,54	3,29	0,76	0,17	0,37	5,02
1998						
I	5,67	8,50	7,82	6,42	6,87	
T	0,78	0,74	0,74	0,80	0,73	
L	83,38	75,61	77,03	81,33	79,38	
a*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

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

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

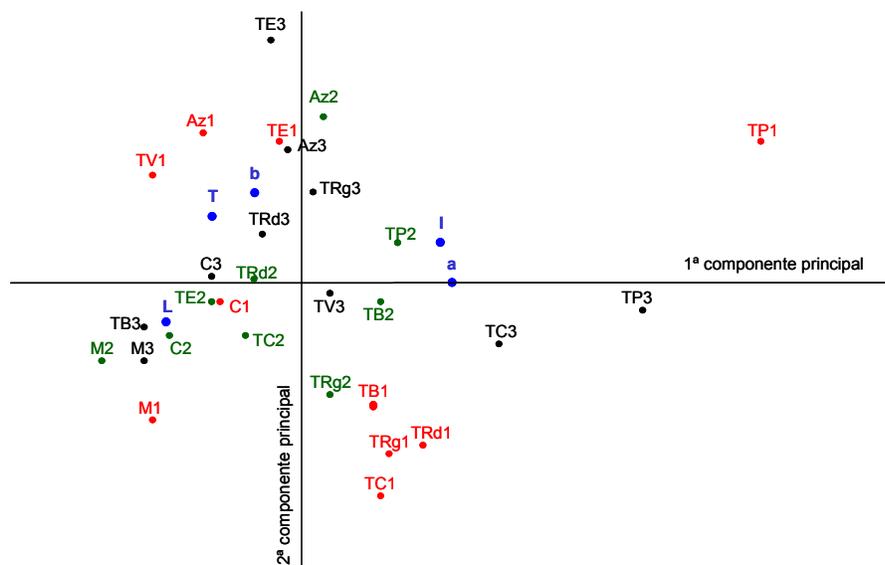
No caso dos vinhos brancos a primeira componente principal contribui com 57,6% para explicar a variância entre as amostras, enquanto a segunda componente principal contribui com 30,9%. Para a primeira componente principal as variáveis que estão mais relacionadas são T, L e b* com coeficientes de correlação de -0,982, 0,926 e -0,788. Na segunda componente principal as variáveis mais relacionadas são T e a*, com coeficientes de correlação de 0,708 e -0,902, respectivamente. Os vinhos da casta Arinto localizam-se todos no mesmo quadrante, apresentando valores baixos de a*. Os vinhos de Rabo de Ovelha localizam-se na parte negativa da primeira componente principal e os vinhos Perrum na parte negativa da segunda componente principal.

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



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

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



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

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

7. Conclusões

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

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

antocianina mais abundante, quer na forma de monoglucósido, quer esterificada com o ácido acético ou o ácido p-cumárico. As castas Castelão e Moreto apresentam nos três anos em estudo um teor baixo de delphinidina-3-monoglucósido nos vinhos. As castas Tinta Caiada e Aragonez apresentam um teor baixo em peonidina-3-monoglucósido;

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

8. Bibliografia

- Allen, M. (1994). *Advanced Oenology*. Charles Sturt University
- Alvarez, M.C.P (1997) *Evolución de los antocianos en presencia de otros componentes fenólicos del vino*. PhD. Universidad de Vigo. Facultad de Ciencias
- Bakker, J.; Bridle, P.; Timberlake, C. F. (1986). Tristimulus measurements (CIELAB 76) of Port wine colour. *Vitis* **25**: 67-78
- Bourzeix, M.; Weyland, D.; Heredia, N. (1986). Étude des catéchines et des procyanidols de la grape de raisin, du vin et d'autres dérivés de la vigne. *Bull. O.I.V.*, **669 - 672**: 1175-1254.
- Brouillard, R.; Delaporte, B.; Chahine, J. M. E. L. H.; Dubois, J. E. (1979). Chimie des pigments anthocyaniques. Spectre d'absorption uv-visible de la forme chalcone de la glucoside-3 malvidine. *Journal de Chimie Physique* **76** (3): 273-276
- Calò, A.; Tomasi, D.; Cravero, M.C.; Di Stefano, R. (1994). Contributo alla caratterizzazione e classificazione varietale (*Vitis* sp), attraverso la determinazione degli antociani e degli acidi idrossicinnamoi tartarici della buccia di varietà a bacca rossa. *Annali dell'Istituto Sperimentale per L'Enologia Asti*. Vol XXV n° 1054: 47-61

- Cástino, M.; Lanteri, S.; Frank, I. (1990). Correlazione fra parametri oggettivi di definizione del colore e la valutazione sensoriale in un gruppo di vini Barbaresco *Vignevini*, **11**:57-64
- Costa, M. G. P. (1997). Contributo para a caracterização físico-química das castas Castelhão Francês, Trincadeira e Aragonez no Alentejo. *Relatório do trabalho de fim de curso de Engenharia Agro-Industrial*. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa
- Cravero, M. C. e Di Stefano, R. (1990). I composti fenolici e l'origine varietale delle uve. *Riv. Vitic. Enol.*, **1**: 33-44
- Dallas, C. e Laureano, O. (1994). Effect of SO₂ on the extraction of individual anthocyanins and colored matter of three Portuguese grape varieties during winemaking. *Vitis* **33**: 41-47
- Dallas, C.; Ricardo da Silva, J. M.; Laureano, O. (1995). Degradation of oligomeric procyanidins and anthocyanins in a Tinta Roriz red wine during maturation. *Vitis* **34**: 51-56
- Dallas, C. (1998). Étude des transformations chimiques des anthocyanines et procyanidines dans les vins rouges. Tese de Doutoramento. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa
- Di Stefano, R.; Cravero, M. C.; Gentilini, N. (1989). Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini. *L'Enotecnico* **5**: 83-89
- Di Stefano, R. (1996). Chemical methods in varietal characterization. *Riv. Vitic. Enol.*, **1**: 51-56
- Di Stefano, R. e Cravero, M. C. (1990). Frazionamento dei polifenoli dei vini rossi. *L'Enotecnico* **26** (3), 99-106
- Di Stefano, R. e Maggiorotto, G. (1995). Antociani, acidi idrossicinnamici e flavonoli del frutto, delle foglie, dei raspi e dei tralci delle vite. *Riv. Vitic. Enol.* **48** (2), 51-64
- Di Stefano, R.; Moriondo, G.; Borsa, D.; Gentilini, N.; Foti, S. (1994). Influenza di fattori climatici e colturali sul profilo antocianico varietale. *L'Enotecnico*, **4**: 73-77
- Gil-Muñoz, R.; Gómez-Plaza, E.; Martínez, A.; López-Roca, J. M. (1997). Evolution of the CIELAB and other spectrophotometric parameters during wine fermentation. Influence of some pre and posfermentative factors. *Food Research International* **30** (9): 699-705
- Glories, Y. (1984 a). La couleur des vins rouges. 1^a partie: les équilibres des anthocyanes et des tanins. *Connaissance Vigne Vin* **18** (3): 195-217
- Glories, Y. (1984 b). La couleur des vins rouges. 2^a partie: mesure, origine et interpretation. *Connaissance Vigne Vin* **18** (4): 253-271
- Guerra, C. C. (1997). Recherches sur les interactions anthocyanes-flavanols: application à l'interpretation chimique de la couleur des vins rouges. Thèse de Doctorat, University Victor Segalen Bordeaux 2, Bordeaux.

- Haslam, E. (1980). *In vino veritas*: oligomeric procyanidins and the ageing of red wines. *Phytochemistry*, **19**: 2577-2582
- Hernández-Agero, A. P. O.; Garcia de la Peña, M. E.; Torogos, J. H.; Priego, P. T.; Rozalen, P. N.; Cuadrillo, J. S. (1993). Contribución al estudio del color de los vinos españoles. *Vitivinicultura*, 11-12: 52-56
- Jordão, A.M.; Ricardo da Silva, J.M.; Laureano, O. (1998) Influência da rega na composição fenólica das uvas tintas da casta Touriga Francesa (*Vitis vinifera* L.) *Cienc. Tecnol. Aliment.* **2**(2): 60-73
- Mazza, G. e Brouillard, R. (1987). Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chemistry* **25**: 207-225
- Moretti, S. (1992). Evoluzione dei composti fenolici e loro influenza sulle caratteristiche organolettiche dei vini. *Annali dell'Istituto Sperimentale per L'Enologia Asti*. Vol XXIII n° 981: 781-795
- Preston, N. W. e Timberlake, C. F. (1981). Separation of anthocyanin chalcones by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography* **214**: 222-228
- Revilla, E.; Garcia-Beneytez, E.; Cabello, F.; Martín-Ortega, G.; Ryan, J.-M. (2001). Value of high-performance liquid chromatographic analysis of anthocyanins in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them. *Journal of Chromatography A*. **915**: 53-60
- Ribéreau-Gayon, P. e Stonestreet E. (1965) Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim.* **9**: 2649-2652
- Ribéreau-Gayon, P. (1965) Identification d'esters des acides cinnamiques et de l'acide tartrique dans les limbes et les baies de *V. vinifera*. *CR Acad Sci*, Paris, **260**: 341. citado por Cheynier, V.; Moutounet, M.; Sarni-Machado, P (1998) Œnologie. Fondements Scientifiques et Technologiques. Collection Science & Techniques Agroalimentaires. Techniques & Documentation, Paris, pp124-162
- Ribéreau-Gayon, J.; Peynaud, E.; Sudraud, P.; Ribéreau-Gayon, P. (1972). *Traité d'œnologie*. Science et Techniques du vin. Tome 1. Dunod, Paris, pp671
- Ribéreau-Gayon, P. (1973). Interprétation chimiques de la couleur des vins rouges. *Vitis* **12**: 119-142
- Ribéreau-Gayon, P.; Pontallier, P.; Glories, Y. (1983). Some interpretation of colour changes in young red wines during their conservation. *J. Sci. Food Agric.*, **34**: 505-516

- Ricardo da Silva, J. M. (1990). Separation and quantitative determination of grape and wine procyanidins by high performance reversed phase liquid chromatography. *J. Sci. Food Agric.* **53**: 85-92
- Ricardo da Silva, J.; Belchior, A.P.; Spranger, M.I.; Bourzeix, M. (1992). Oligomeric procyanidins of three grapevines varieties and wines from Portugal. *Sciences des Aliments*, **12**: 223-237
- Ricardo da Silva, J. M. (1995). Estrutura e composição das procianidinas da uva e do vinho. Efeitos potenciais na saúde. *3º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*. Évora, Portugal Vol. 2: 343-355
- Roggero, J. P.; Coen, S.; Ragonnet, B. (1986). High performance liquid chromatography survey on changes in pigment content in ripening grapes of Syrah. An approach to anthocyanin metabolism. *Am. J. Enol. Vitic.* **37** (1): 77-83
- Roggero, J. P.; Ragonnet, B.; Coen, S. (1984). Analyse fine des anthocyanes des vins et des pellicules de raisin par la technique H. P. L. C. étude de quelques cépages méridionaux. *Vigne et Vin* **327**: 38-42
- Romeyer, F. M.; Sapis, J. C.; Macheix, J. J. (1985). Hidroxicinnamic esters and browning potential in mature berries of some grape varieties. *J. Sci. Food Agric.* **36**: 728-732
- Singleton, V. L. (1987). Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observations and practical implications. *Am. J. Enol. Vitic.* **38** (1): 69-77
- Somers, T.C. e Evans, M.E. (1986). Evolution of red wines. I. Ambient influences on colour composition during early maturation. *Vitis* **25**: 31-39
- Sudraud, P. (1958). Interpretation des courbes d'absorption des vins rouges. *Ann. Technol. Agric.* **7** (2): 203-208
- Timberlake, C. F. e Bridle, P. (1966). Spectral studies of anthocyanins and anthocyanidin equilibrium in aqueous solution. *Nature* **212**: 158-162
- Timberlake, C. F. e Bridle, P. (1976). The effect of processing and other factors on the colour characteristics of some red wines. *Vitis* **15**: 37-49
- Valdés, M. E. e Mateos, J. A. R. (1994). Elaboración de tintos en presencia de enzimas pectolíticas: evolución de compuestos polifenólicos. Incidencia de atributos cromáticos. *Alimentaria*, **6**: 63-68.
- Valdés, M. E. (1997). Incidencia de la tecnología empleada en compuestos responsables de la calidad de un vino blanco. PhD, Universidad de Extremadura, Badajoz.

- Valdés, M. E.; Bernalte, M. J.; Sabio, E. (1999). Vinificaciones monovarietales con cv "Cayetana". Estudio del efecto del empleo de coadyuvantes de desfangado. III. Incidencia en la composición polifenólica y en el color. *Alimentaria* **Julio-Agosto**, 139-144.
- Wulf, L. W. e Nagel, W. C. (1978). High-pressure liquid chromatographic separation of anthocyanins of *Vitis vinifera*. *Am. J. Enol. Vitic.* **29** (1): 42-49
- Zoecklein, B.W. ; Fugelsang, K.C.; Gump, B.H.; Nury, F.S. (1995). *Wine analysis and production*. The Chapman & Hall Enology Library. International Thompson Publishing

Experiencia en la caracterización de áreas vitícolas en Baja California.

Hugo d'Acosta

Enólogo de la Vitivinícola Casa de Piedra

El viñedo Mexicano ha sufrido una modificación absoluta en los últimos 15 años. La desaparición de muchas de las regiones productoras de uva y la especialización o mejor dicho el “descubrimiento de la calidad” en algunas otras zonas vitivinícolas principalmente de Baja California.

La superficie que alcanzó México en 1980 rebasó las 50,000 hectáreas en más de 10 Estados de la República. Hoy la superficie es por mucho menos de la mitad. Hay quien atribuye esta devastadora modificación a la entrada de México al GATT y las posteriores políticas de “libre Mercado”. Es probable que tales acciones influyeran. Sin embargo, la naturaleza ha sido muy selectiva de donde dejar crecer a sus hijos. Y hoy es Baja California y en particular los valles de la costa de Ensenada, los exponentes donde se obtiene la uva de “alta calidad”.

Baja California busca desesperadamente formar parte de la corriente de los grandes vinos del nuevo mundo. Y si bien es cierto que su reconocimiento mundial es aun limitado, los productos que se elaboran hoy en estos valles son sin lugar a duda de “clase “mundial”.

A medida que la zona va conquistando los paladares y que se ve compitiendo con otros vinos, nace la necesidad de reconocer y proteger su origen. Esta dinámica además de laboriosa puede ser destructiva de la personalidad que le dio origen a éstos. Es pues, muy importante debatir, cuales son los factores que realmente definen una zona, cuales existiendo tienen un carácter dinámico y que limitarlos sería atentar contra la creatividad de los actores que transitan en esta región.

Reconociendo el concepto de “Terroir” como un trinomio; lugar, material vegetativo participante y prácticas culturales (aplicadas por el hombre) que da como resultado cualitativamente un mismo producto. El sitio (lugar) es quizá el único elemento (compuesto), mas regular y menos dinámico con respecto a la velocidad generacional del hombre. Por lo que su influencia en el viñedo Bajacaliforniano es muy importante y puede determinar cuando se selecciona una característica única al VINO.

Consideramos que la delimitación de SECTORES ECOLOGICOS es la práctica más apropiada en la delimitación de regiones y micro regiones en el estado. Con una identificación de la correspondencia climática y bioclimática y con una especial precisión en el origen y naturaleza del suelo, influencia de la capa marina, eventos topográficos, distribución y frecuencia de la lluvia y cantidad y calidad del agua de riego.

Las tendencias que seguramente encontraremos son:

Reivindicación de las variedades vigorosas como Carignane, Grenache, Zinfandel, Tempranillo. Una reubicación de los viñedos “finos” a terrenos planos y/o según la disponibilidad de agua. Delimitación de los sitios según el terreno “madre”, la influencia marina y la topografía dominante.

