

O potencial dos compostos voláteis de enxofre varietais em vinhos de castas brancas Portuguesas

**Sauvignon Blanc vs. Castas Brancas Portuguesas
Um caso de estudo**

**4 de Junho 2012,
David Lopes Ferreira**

1. Enquadramento.

O vinho: uma matriz química complexa

As características subtis de um vinho são função da sua composição química

A complexidade do aroma de um vinho está de acordo com a sua complexidade química e as interações dos compostos

O enólogo deve conhecer e controlar a síntese das moléculas com propriedades organolépticas, para adequar o produto aos gostos dos consumidores.



2. Compreender a casta Sauvignon Blanc.

A casta Sauvignon Blanc: Um caso de sucesso Mundial

Uma casta versátil que se destaca-se pelo seu carácter aromático e frescura

Faz parte do Top Ten das castas mais plantadas ao nível Mundial (OIV)

FRANÇA, NOVA ZELÂNDIA, AFRICA DO SUL, CHILE E CALIFÓRNIA
são as regiões produtoras mais importantes.

A casta é "best sellers" com 8% das vendas, no Reino Unido, (Nielsen, Dezembro 2011)

É a casta Branca nº 2 nos EUA (Wall Street Journal, 2010)

Ainda não se usa a sigla **A.B.S.B.** !!!



2. Compreender a casta Sauvignon Blanc.

A casta Sauvignon Blanc: O despertar da Nova Zelândia

Factos:

**A casta Oriunda de França destacou-se sobretudo nas antípodas
A Nova Zelândia**



O Potencial genético da casta aliado a um terroir e práticas enológicas adaptadas revelaram a capacidade da Casta!

O Sucesso dos vinhos Neozelândeses repousa sobre a qualidade dos vinhos de Sauvignon Blanc c/ um perfil aromático muito específico

Não é um acaso que Nova Zelândia detém o preço médio de exportação o mais elevado do Mundo!

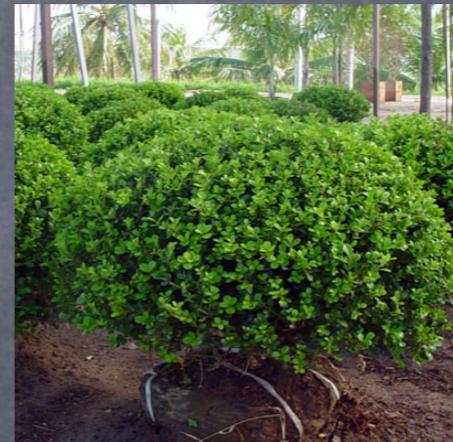
Segundo Tim Atkin,
"O Marlborough's Sauvignon" é o vinho mais rentável do Mundo

2. Compreender a casta Sauvignon Blanc.

A casta Sauvignon Blanc: à descoberta de um potencial aromático

Os vinhos da casta Sauvignon blanc possuem um caracter "Sui-Generis"

Um perfil aromático variável entre a
Fruta Tropical Fresca e notas vegetais



Aromas descritores mais representativos dos vinhos oriundos desta casta são:
buxo, rebento de cassis.
maracujá, toranja e lima

2. Compreender a casta Sauvignon Blanc.

Compostos Volatéis de Enxofre?

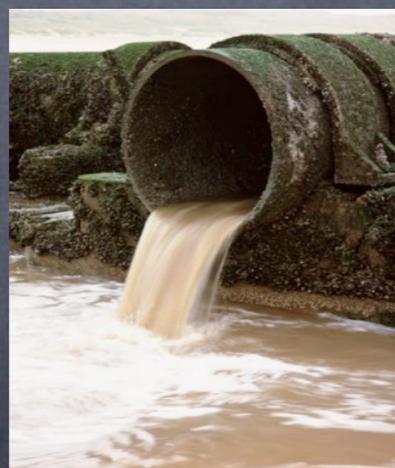
Compostos que possuem um grupo químico



São vulgarmente chamados Tióis ou Mercaptanos

São intensamente aromáticos

São ubíquos na Natureza

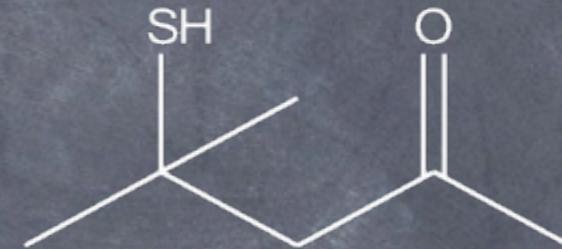


2. Compreender a casta Sauvignon Blanc.

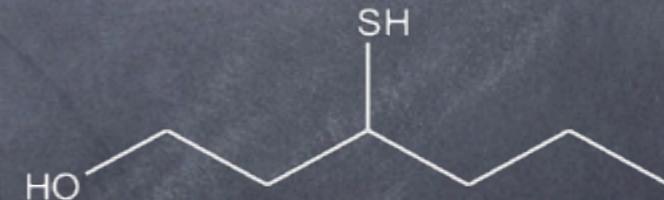
A casta Sauvignon Blanc: Os tióis varietais dos vinhos

As primeiras investigações, revelaram os compostos responsáveis pelo aroma de "Sauvignon"
Tióis Varietais.

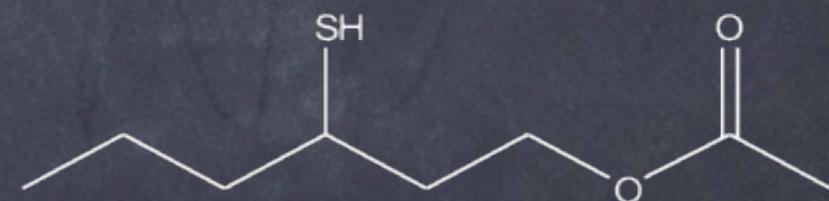
4-mercapto-4-metil-2-pentanona (4MMP)
Descritores: buxo, rebento de cassis , "Vegetal".



3-mercapto-1-hexanol (3MH)
Descritores: maracujá, "Tropical".



Acetato 3-Mercapto-hexil (3MHA)
Descritores: maracujá, toranja, "tropical Fresco".



(Tominaga et al. 1995)

2. Compreender a casta Sauvignon Blanc.

Limiares de percepção sensorial

Os compostos estudados possuem uma intensidade aromática elevada

O limiar de detecção destes compostos é muito baixo:

4MMP --- 0,4 ng/L

3MH --- 60 ng/L

3MHA --- 4,2 ng/L

(em solução hidro-alcoólica segundo
Tominaga, 2000.)

**Este facto dificulta muito a detecção pela via instrumental
destes compostos no vinhos**

2. Compreender a casta Sauvignon Blanc.

A Gênese dos tióis varietais

A gênese dos tióis Depende na presença de compostos precursores nas uvas desta variedade:

Os S-conjugados da cistéina (Tominaga et al. , 2001)

S-conjugados da glutathiona (Peyrot des Gachons et al. 2002)

(E)-hexen-2-al (Schneider et. al. 2006)

Outros precursores não identificados (Schneider et. al. 2006)



Estes precursores são convertidos a tióis varietais durante a fermentação, pela acção metabólica das leveduras, por reacções enzimáticas ainda pouco estudadas (actividades β -liase)

3. Pesquisa de tióis varietais em castas portuguesas.



Tióis em vinhos brancos de castas Portuguesas?

1^a premissa: Tióis volateis não são exclusividade da Sauvignon blanc, existem em outras castas como o Riesling, Pinot Blanc, Verdejo e até Cabernet Sauvignon e Merlot.

(Tominaga et. al. 2001; Ferreira et al. 2007)

2^a premissa: As diferentes vias metabólicas descobertas para a génese dos tióis apontam para uma determinada ubiquidade de precursores em uvas.

3^a premissa: Em provas organolépticas de vinhos de várias castas brancas portuguesas, podemos detectar notas semelhantes aos dos vinhos de Sauvignon Blanc.

3. Pesquisa de tióis varietais em castas portuguesas.

Descobrir Tióis em Vinhos de Castas Brancas Portuguesas

No âmbito de uma investigação publicada no Congresso do OIV*
Escolheram-se 7 vinhos de castas portuguesas para comparar com um vinho de Sauvignon
Português



Antão Vaz de 2009
Arinto de 2009
Fernão Pires de 2009 e 2010
Verdelho de 2009
Viosinho de 2010
Sauvignon blanc 2009



Submeteram-se as amostras a um painel de provador e a metodologias de análise instrumental.

*(Ferreira D. et al., 2011)

3. Pesquisa de tióis varietais em castas portuguesas.

Prova Organoléptica

Observaram-se tendências interessantes

Quadro 4. Análise sensorial da componente aromática dos vinhos em estudo. Valores médios obtidos e desvio padrão.

Modalidade Aroma	Antão Vaz		Arinto		Fernão Pires		Sauvignon Blanc		Verdelho		Viosinho	
	média	s	média	s	média	s	média	s	média	s	média	s
frutado	1,0	0,8	3,2	0,6	3,4	1,3	2,7	0,9	2,9	0,7	2,5	0,7
floral	2,0	0,8	2,5	1,1	2,8	1,0	2,4	1,2	2,2	1,2	2,4	1,2
toranja	3,2	1,5	2,5	0,5	2,5	1,1	2,4	1,2	2,4	1,1	1,7	0,9
maracujá	2,6	1,0	2,9	1,0	2,4	1,2	1,9	1,1	2,6	1,1	1,6	0,8
x. de gato	2,5	1,1	1,7	0,7	1,4	0,5	2,1	1,0	1,4	0,7	2,2	1,8
vegetal	2,1	1,0	1,7	0,7	1,7	1,1	2,2	1,1	1,6	0,8	2,0	1,1

Legenda:

A pontuação máxima observada em cada modalidade de aroma está a negrito

A pontuação máxima observada em cada vinho está em itálico.

3. Pesquisa de tióis varietais em castas portuguesas.

Análise Instrumental

Para a obtenção de extractos dos vinhos
Foi Utilizada um método de extracção Líquido-Líquido com Diclorometano
(segundo Moreira N., 2009)

Compararam-se os extractos com soluções padrões dos tióis em estudo

Os extractos foram analisados com a técnica de Cromatografia em fase gasosa.

GC-Olfactometria



GC-FID



GC-FPD

GC-MS



3. Pesquisa de tióis varietais em castas portuguesas.

Análise instrumental

Injectaram-se padrões e extractos dos vinhos, comparando-os. Determinando-se pelo aroma, a presença dos compostos em estudo.

GC-O

GC-FID

Permitiu a correspondência entre os resultados da olfactometria e dos cromatogramas dos padrões.

GC-FPD

Permitiu a obtenção de Cromatogramas legíveis
Só Para 3MH e A3MH

GC-MS

Confirmou-se a natureza do 3MH graças aos espectros de massa

3. Pesquisa de tíóis varietais em castas portuguesas.

Análise Instrumental

Olfactometria

Tabela 6. Principais Estimulo percebidos durante a olfactometria dos 7 Vinhos estudados

nº do estímulo	Tempo de retenção	Índice de kovats calculado	Índice de kovats *	descriptor	Sauvignon Blanc	Antão vaz	Arinto	Fernão Pires	Verdelho	Viosinho	Fernão Pires de 2010	Arinto de 2010	compostos prováveis
1	12'10"	1210	n.i	chulé	1	1	1	1	1	2	1	2	n.i.
2	13'30"	1223	n.i	frutado	1	1	1	1	1	1	1	2	n.i.
3	21'25"	1398	1394 (a)	xixi de gato/Buxo	3	1	1	1	2	1	2	1	4MMP
4	23'-23'30"	1424	1400 (b)	palha/coco/seco	1	1	0	1	1	1	0	1	PI: 3-octanol
5	25'30"	1465	1449 (a)	Vinagre	1	2	2	2	1	2	1	2	Ac. Acético
6	27'40"	1502	n.i	Borracha/Alho	1	2	1	2	1	1	2	1	n.i.
7	29'05"	1525	n.i	Coentros	1	2	2	2	3	3	2	3	n.i.
8	36'10"	1545	n.i	palha/erva seca	1	1	1	1	1	2	0	1	n.i.
9	36'30"	1649	1644 (a)	queijo	2	2	2	2	2	3	1	2	Ac. Butirico
10	39'00"	1691	n.i	Crisântemo	1	2	1	2	1	1	3	3	n.i.
11	41'10"	1728	n.i	couve/vegetal	2	0	0	1	0	1	0	0	n.i.
13	41'50"-42'30"	1741	1735 (a)	Buxo/marcuja	0	0	0	0	0	0	1	2	A3MH
14	47'30"	1842	1822 (c)	Rosa / mel	2	2	2	2	2	3	2	2	A. F.Etilo
15	49'30"-50'15"	1883	1872 (d)	Suor/maracuja	3	3	2	2	2	3	3	3	3MH
16	53'30"	1959	1965 (b)	floral / Rosa	2	2	2	2	0	3	2	2	2-F.Etanol

* Base de dado Pherobase:

* (a)- Ferreira et al., 2001

* (b)- Yung et al., 1993

* (c)- Schnermann et al., 1997

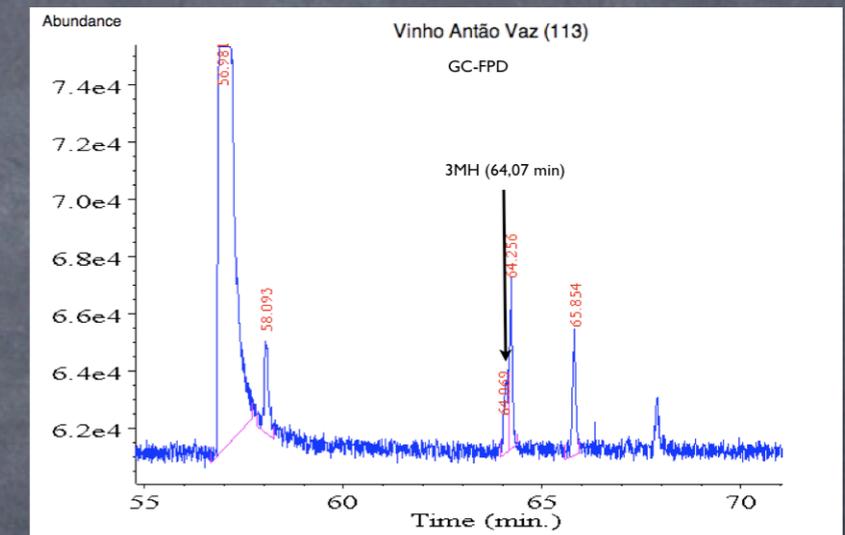
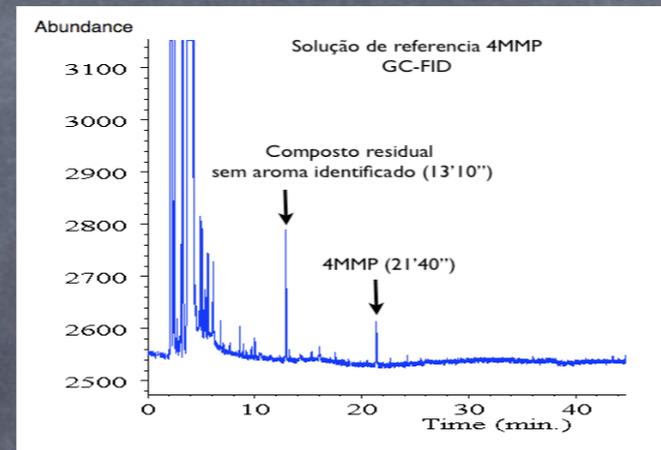
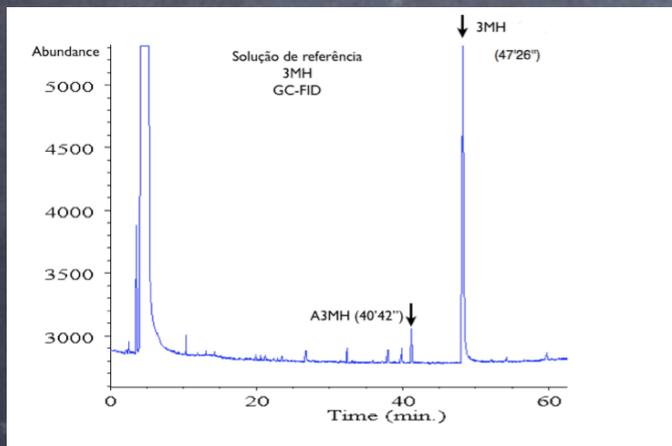
* (d)- Cullere et al., 2004

3. Pesquisa de tióis varietais em castas portuguesas.

Análise Instrumental

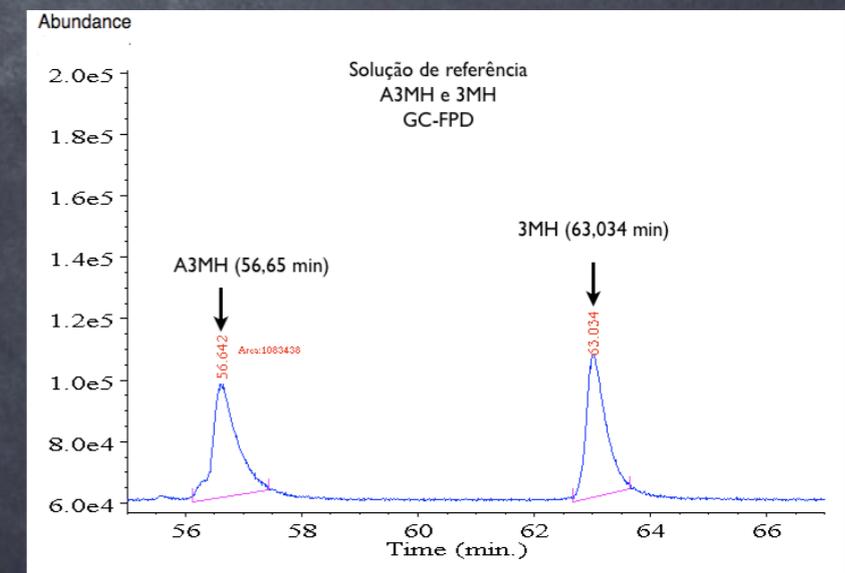
GC-FID / GC-FPD

Com o GC-FID confirmou-se o tempo de retenção dos tióis nas soluções padrão



Com o GC-FPD, conseguimos obter cromatogramas que nos permitiram quantificar o teor de 3MH nos vinhos

No entanto este sensor físico não detectou o 4MMP



3. Pesquisa de tióis varietais em castas portuguesas.

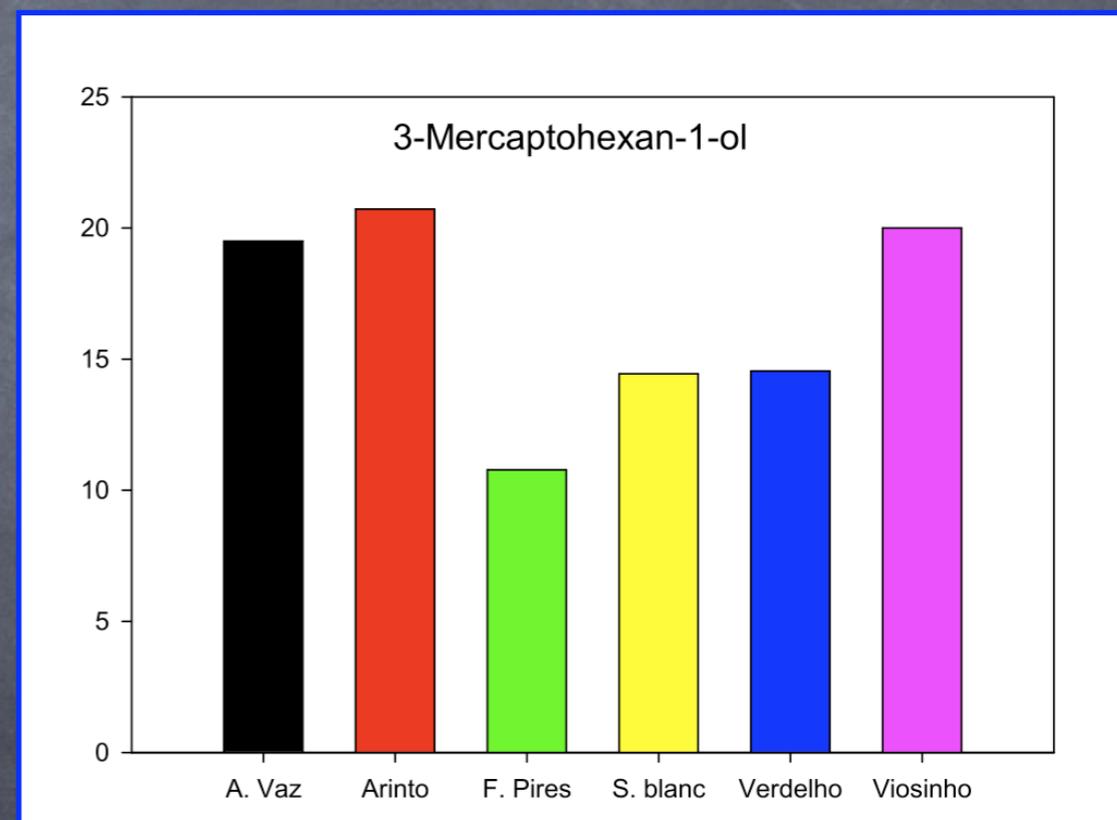
Análise Instrumental

GC-FPD / GC-MS

Semi-quantificação do 3MH

Vinho	Concentração apurada em 3MH (ng/L)	Limiar de percepção *	OAV
Antão Vaz 113	≈ 10000(ab)	60 ng/L em solução aquosa com 12% EtOH (Tominaga et al. 1998b)	166
Arinto 118	≈ 10600 (a)		176
Fernão Pires 605	≈ 5500 (c)		91
Verdelho 205	≈ 7400 (c)		123
Viosinho 209	≈ 10200		170
Sauvignon Blanc 191	≈ 7390 (bc)		123

*Os valores apresentando a mesma letra não apresentam diferenças significativas. (Teste de separação de tuckey $p < 0,05$)



Valores Elevados no Antão Vaz e Viosinho, correspondem aos resultados obtidos com GC-O

3. Pesquisa de tióis varietais em castas portuguesas.

Resultados do Estudo

Detectaram-se os tióis 3MH e 4MMP em todos os vinhos, o A3MH só foi detectado em vinhos novos.



Antão Vaz Arinto e Viosinho, tenderam a apresentar maiores teores de 3MH em relação ao próprio Sauvignon Blanc, e provavelmente bem acima dos limiares de percepção.

A confirmação da existência destes compostos abre novos horizontes na elaboração do perfil dos vinhos brancos de castas Portuguesas.

Outras Castas deverão ser estudadas futuramente

4. Potenciar o aroma dos vinhos com Tióis Varietais.

Viticultura e tióis volateis

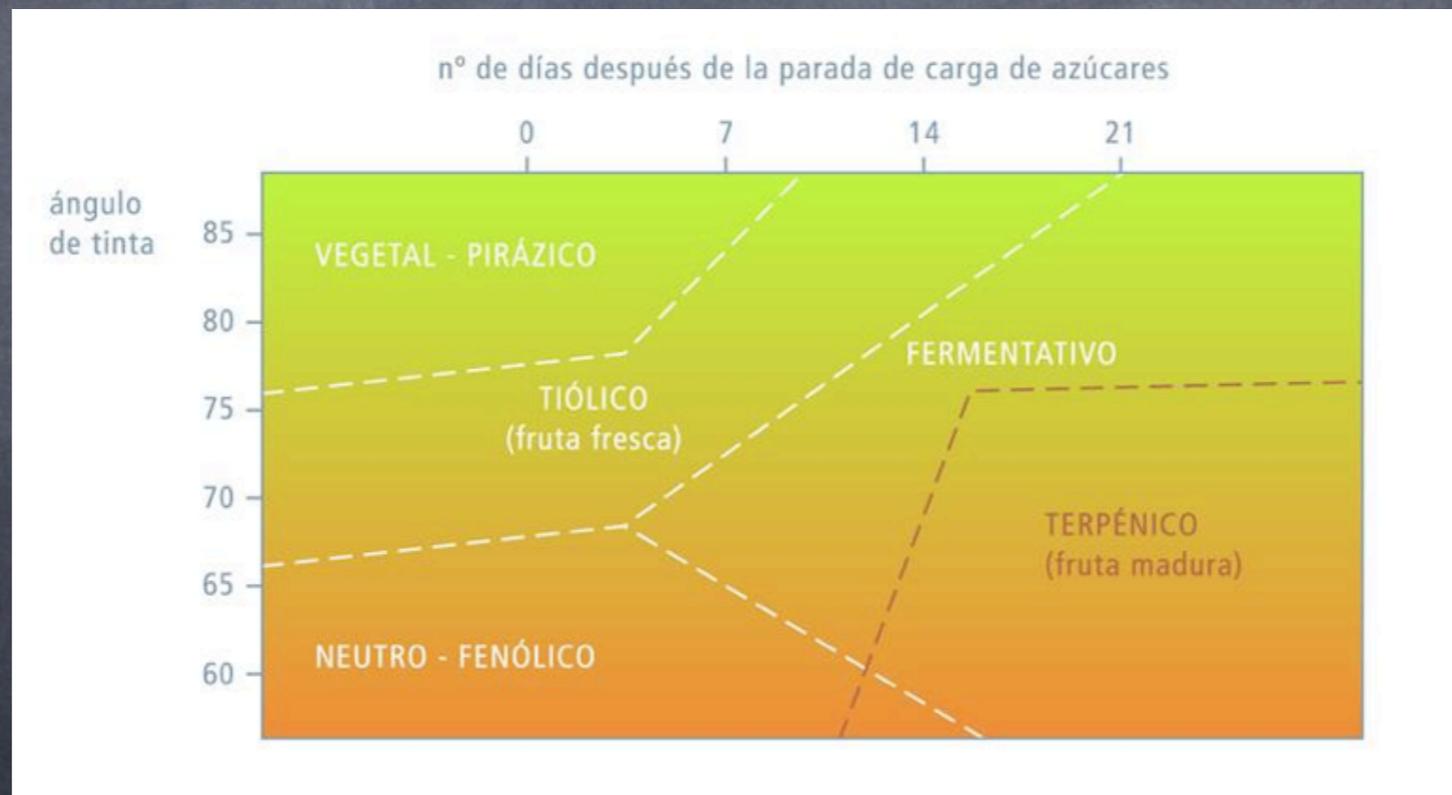
A acumulação dos precursores destes aromas acontecem na vinha!

O Factor determinante é a Nutrição Azotada na fase final do ciclo: aumento do precursor A3MH e Glutaciona. (Aplicação foliar: Ureia? Aminoácidos? Enxofre?)

Evitar aplicação de cobre nas fases finais do ciclo! este elemento reage com os tióis e elimina a suas propriedades organolépticas!

Défice hídrico moderado pode ser vantajoso na acumulação dos precursores

(Choné et al, 2006)



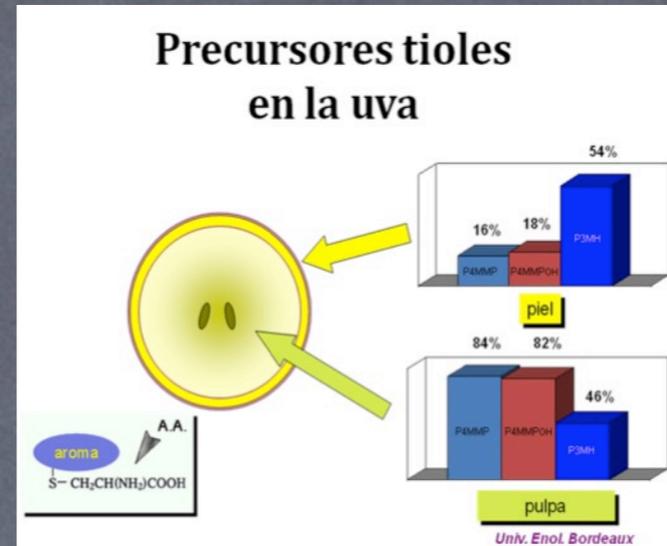
A decisão da data de vindima vai influenciar o "status de precursores tiólicos" na uvas vindimadas (Fonte: Az3oeno)

4. Potenciar o aroma dos vinhos com Tióis Varietais.

Vinificação e tióis voláteis

A fase pré-fermentativa é primordial:
Extração da película: 3MH e A3MH

Cuidado com exagero! não queremos
polifenóis oxidados reactivos
"quinonas"



Cuidados contra as oxidações e sobre-extracção nas fases de prensagem é indispensável: Anóxia, factores antioxidantes, fontes de glutatião

Colagens e tratamentos mal dimensionados podem ser fatais:

Bentonite e produtos a base de cobre.

4. Potenciar o aroma dos vinhos com Tióis Varietais.

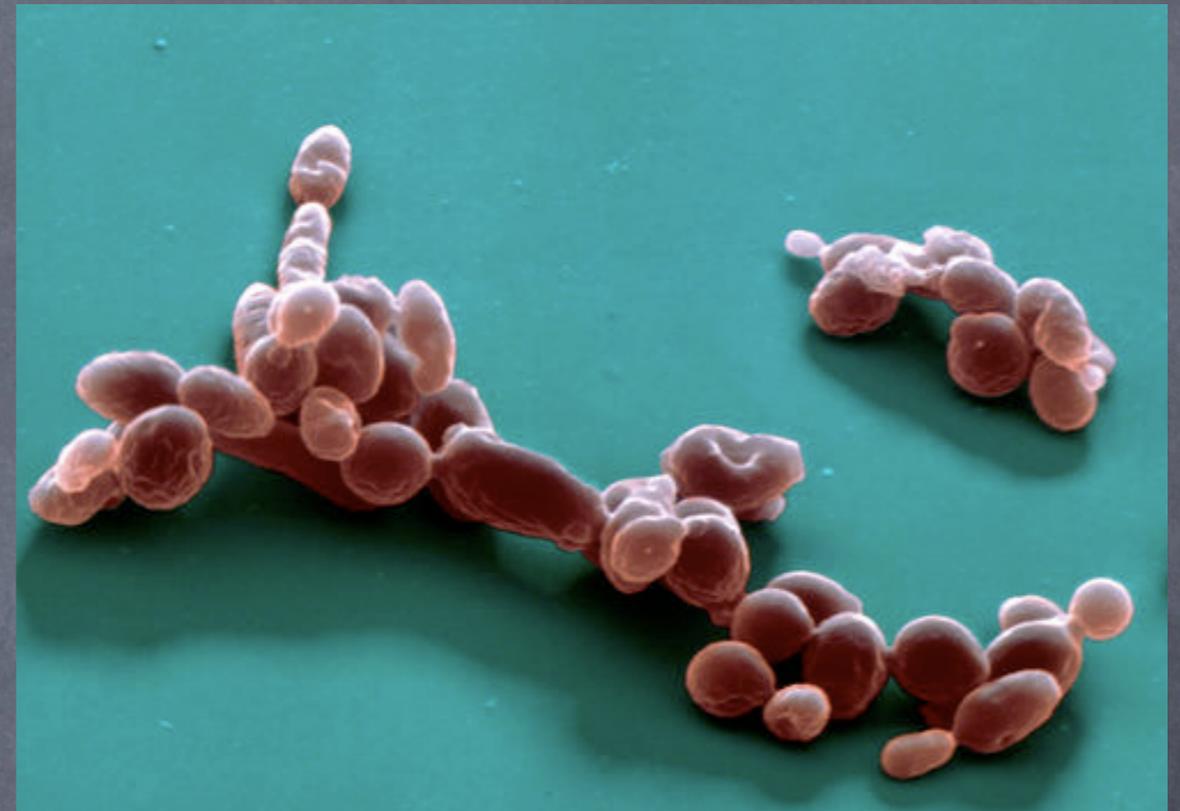
Vinificação e tióis voláteis

A Levedura promove a libertação dos compostos voláteis , a estirpe utilizada pode ser decisiva!

O meio faz a levedura: T= 18-20°C nas fases iniciais pode promover mais libertação de tióis

T= 12-14°C promovem a esterificação do 3MH em A3MH

Evitar a aplicação de fontes preferenciais de azoto para a levedura (DAP) pois estas inibem a entrada dos precursores pelas leveduras! - NCR ou "repressão catabólica do azoto" (Subileau et al.,2008)



A fonte de nutrição azotada mais adequada é a natural, obtida na uva!

No entanto não queremos mercaptanos de alto peso molecular devido a falta de Azoto!

5. Conclusões.

Em resumo

A Casta Sauvignon Blanc destaca-se pelo seu carácter varietal
A casta é um caso de sucesso a escala global.

O potencial aromático da casta é influenciada por compostos voláteis próprios, os Tióis Voláteis
Estes compostos também foram identificados em castas Nacionais.

Podemos adequar o perfil dos nossos vinhos brancos aos gostos dos consumidores que apreciam a casta Sauvignon

Mas que será a resposta do mercado ao tentar "copiar" um perfil aromático de uma casta de reconhecido sucesso?

A vantagem está na Flexibilidade e diversificação do nossos vinhos.

OS tióis são mais uma peça na complexidade organoléptica dos vinhos de castas nacionais.

5. Conclusões.

Análise S.W.O.T.

Vinhos de Casta Brancas Portuguesas com perfil “ Tropical - Vegetal - Fresco” do tipo Sauvignon Blanc

Pontos Fortes

Adaptação do perfil do produto a um target já existente e significativo.

Aumento da qualidade e complexidade face a casta Sauvignon.

Produto diferenciado

Distinção “Portugal”, sinónimo de tradição, originalidade e bom preço.

Oportunidades

divulgação do perfil dos vinhos e suas vantagens face a outras propostas “ Sauvignon Style”

Aumento da visibilidade e divulgação, por associação directa a casta Sauvignon

Abertura de novos mercados

Pontos Fracos

Falta de divulgação sistemático deste potencial em vinhos de castas Portuguesas

Pouca divulgação de “marcas referência”

Portugal é pouco associado pelo trade, a produção de vinhos brancos

Ameaças

Concorrência de vinhos de castas internacionais com mesmo potencial organoléptico: caso Ibérico “Verdejo”.

Concorrência do próprios vinhos de casta Sauvignon de regiões emergentes: Chile

Risco de vulgarização e destruição da tipicidade

Efeito da Moda “Sauvignon” com tempo limitado

COMISSÃO VITIVINÍCOLA REGIONAL DO

TEJO

Agradecimentos

A todo o grupo de trabalho envolvido na investigação:

Dr.^a Paula Guedes de Pinho (3.4.)

Dr. Jorge Ricardo da Silva (1.)

Dr.^a Isabel Vasconcelos (5.)

Dr.^a Nathalie Moreira (1. 3.)

As instituições envolvidas:

- 1. Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa**
- 2. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto**
- 3. Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto**
- 4. REQUIMTE**
- 5. Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica Portuguesa**



Contacto: david@casacadaval.pt