

Influência do Oxigénio na Modificação da Composição Aromática dos Vinhos

António César da Silva Ferreira
Escola Superior de Biotecnologia-UCP
Ferreira@esb.ucp.pt

Influência do Oxigénio na Modificação da Composição Aromática dos Vinhos



Objectivos

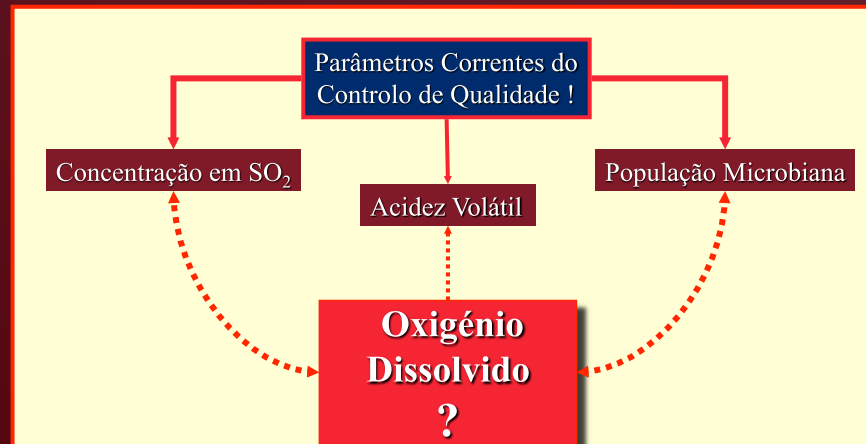
Avaliar o impacto do oxigénio dissolvido na composição da fracção volátil, ao longo do processo de maturação do vinho :

- Mecanismos de formação / degradação de moléculas relacionadas com a qualidade aromática.
- O “Envelhecimento Precoce” dos vinhos brancos
- Métodos de quantificação da “Resistência à Oxidação” : Previsão do “tempo de vida na prateleira”.

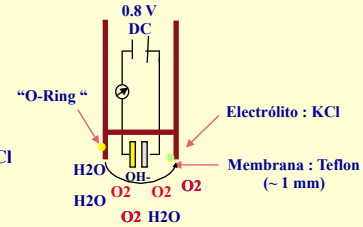
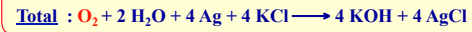
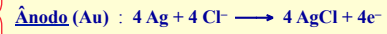
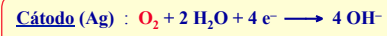
Oxigênio ao longo da Maturação / Envelhecimento :

- Conjunto de todas as alterações físico-químicas, que ocorrem depois da estabilização e que conduzem a um aumento da qualidade.
- A velocidade de consumo do oxigênio depende de vários factores: temperatura, tipo de acondicionamento (garrafa, barril, cuba) e certas práticas enológicas (SO₂).
- As “necessidades” em Oxigênio dependem da composição de cada vinho : “Resistência à Oxidação”

Quantificação do Oxigênio dissolvido



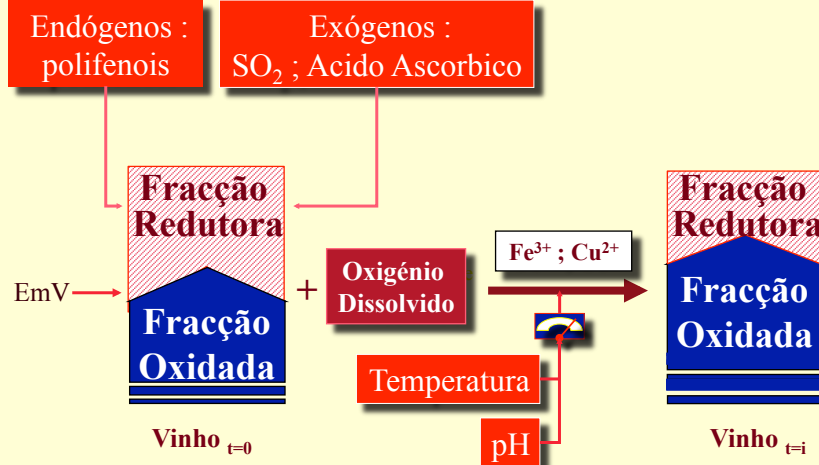
• **Amperométrico (DO) :** Mais Frequente

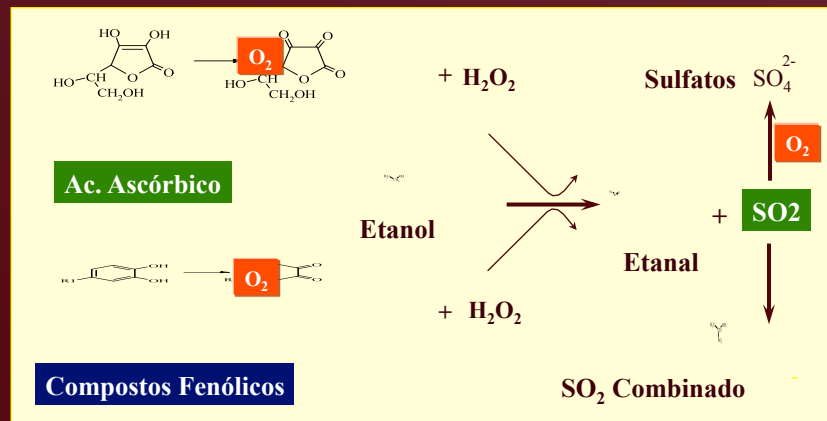


• **Espectrofotométrico (Rhodazine-D)**

• **Iodométrico (Winkler)**

➔ **Mecanismos REDOX**

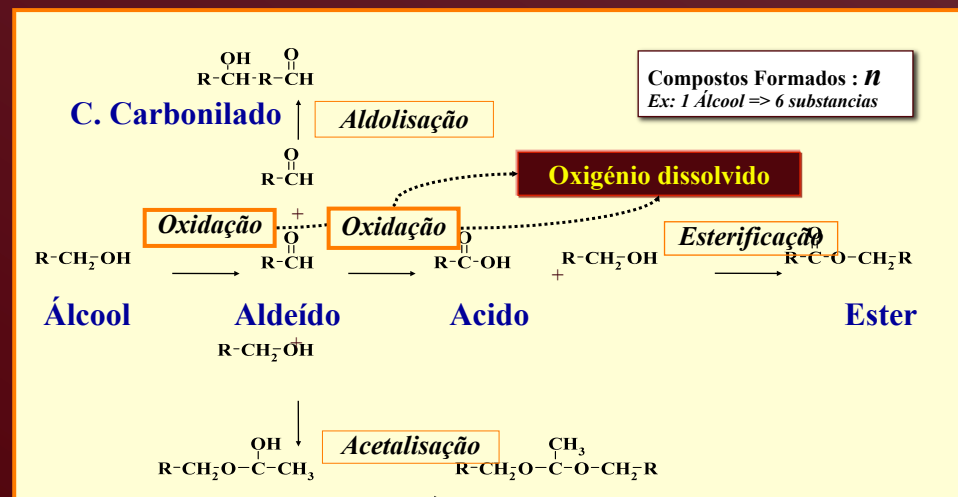




- (1) - Ácido ascórbico é o primeiro a ser consumido !
- (2) - A formação de aldeídos, diminui o teor em SO₂ Livre !

↓
Diminuição da “Resistência” do vinho à OXIDAÇÃO!

→ **Reações químicas típicas do processo de maturação do vinho :**





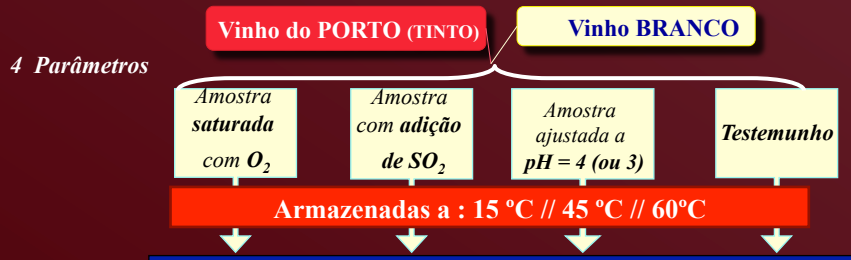
➔ **Plano Experimental : Preparação das amostras**

● **Vinhos envelhecidos em condições normais**

Vinhos armazenados em barril (vinho do Porto) e garrafa (vinhos brancos)



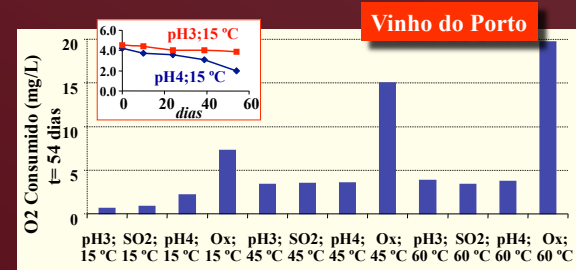
● **Protocolo experimental**



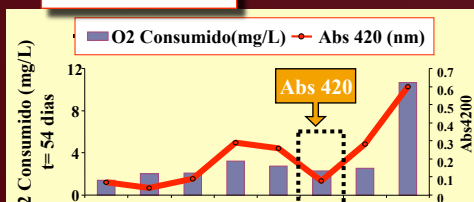
Resultados experimentais

Consumo de Oxigênio : “Envelhecimento Forçado”

- At 15 °C, oxigênio consumido maior pH = 4 do que a pH = 3 !!
- Temperatura, “acelerador” consumo O₂ !
- Para T=45 °C, [O₂] consumido Vinho Tinto ~ 1.5 x Vinho Branco !



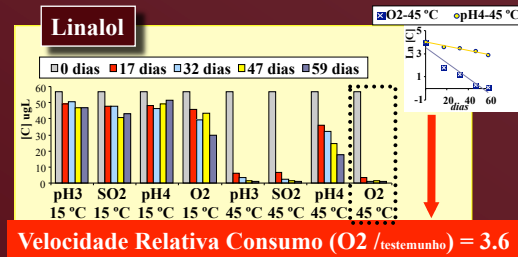
Vinho do Branco



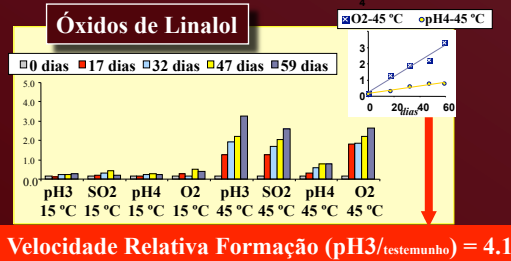
• “Browning” está bem correlacionado com o consumo de oxigênio, como previsto pelo mecanismo de oxidação proposto por Singleton (1986).

• SO₂ REDUZ “browning” devido a SUA MAIOR reatividade com OXIGÊNIO do que

- Substâncias importantes no aroma dos vinhos brancos novos ! (Aroma varietal vinhos brancos)
- Rapidamente degradados pelo efeito conjugado da temperatura e do Oxigênio.
- pH 4 menor velocidade de consumo !!!



H : Cinética Ordem 1



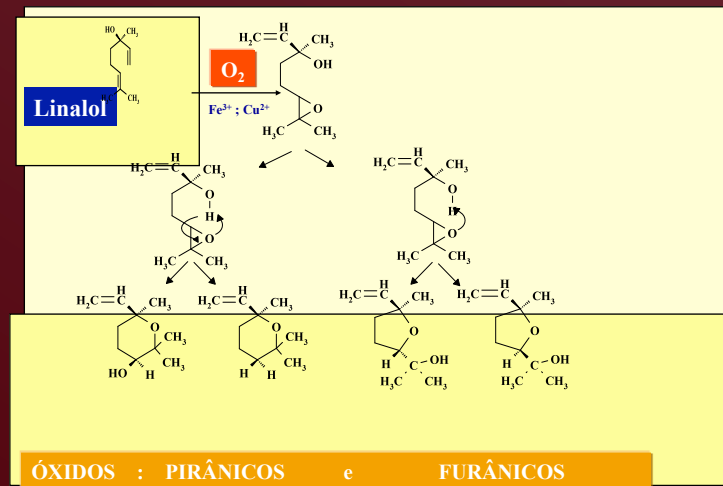
H : Cinética Ordem 0

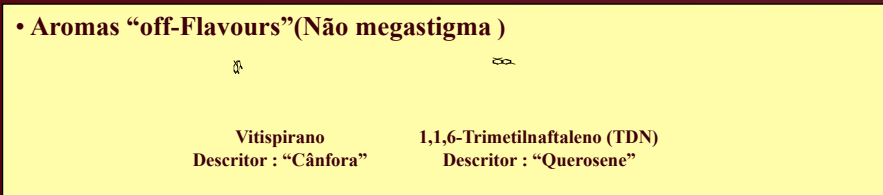
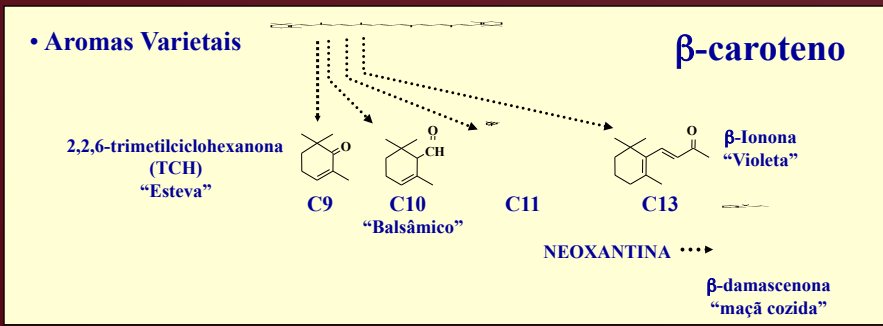
- Os produtos de degradação tem pouca importância aromática !

- **Óxidos** formam-se mais rapidamente a pH3 ou O2 do que a pH4

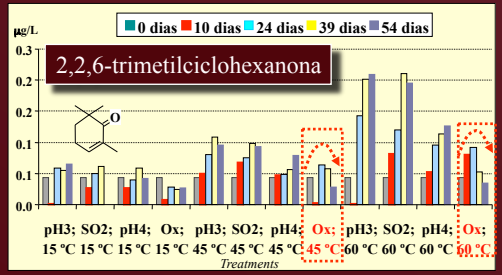
Influência do Oxigênio na Modificação da Composição Aromática dos Vinhos

➔ Efeito do oxigênio: Terpenos





Efeito do oxigênio: NorIsoprenoides

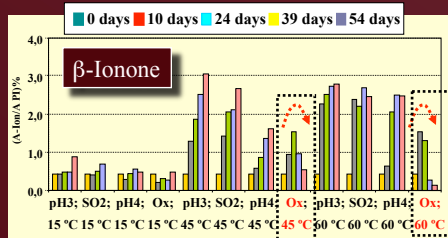


- Responsável pelo aroma a "esteva"
- A temperatura e pH ácido tem um efeito positivo na Concentração.
- O oxigênio promove a sua degradação !
- Pode ter como única origem o β-Caroteno !

• Responsável pelo aroma a "Violeta"

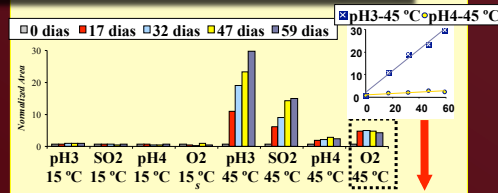
• A temperatura promove a sua formação em particular a pH ácido

• Para quantidades de O₂ consumido ~ 10



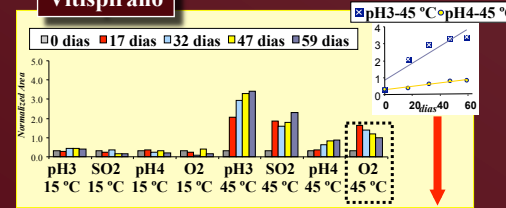
- TDN and Vitispirane são reponsaveis por aromas (“off-flavours”) associadas à degradação aromática dos vinhos brancos !!!
- Origem não confirmada : Hipoteticamente hidrólise de precursores derivados de carotenoides.

1,1,6-trimetil-1,2-dihidronafteno (TDN)



Velocidade Relativa Formação (pH3/pH4) = 16.7

Vitispirano



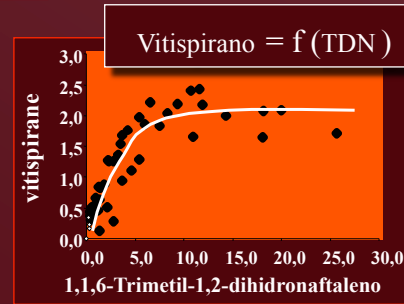
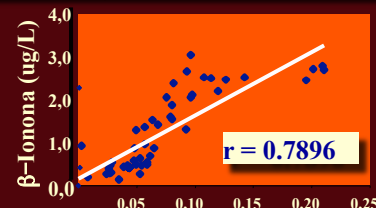
Velocidade Relativa Formação(pH3PH4) = 4.9

- Quantidades de TDN e vitispirano formados a T = 45 °C são mais elevados do que a T = 15°C.
- T=45 °C, a taxa de formação de TDN e vitispirano são essencialmente afectados pelo pH.
- O oxigênio promove também a sua degradação !!!

➔ Efeito do oxigênio: NorIsoprenoides

- A relação de tipo log observada TDN e Vitispirano indica uma formação concomitante mas PRECURSORES DIFERENTES !!!
- Correlação mais elevada :
 β -Ionona = f (Vitispirano) $r=0.9770$

$$\beta\text{-Ionone} = f(2,2,6\text{-trimetilciclohexanona})$$



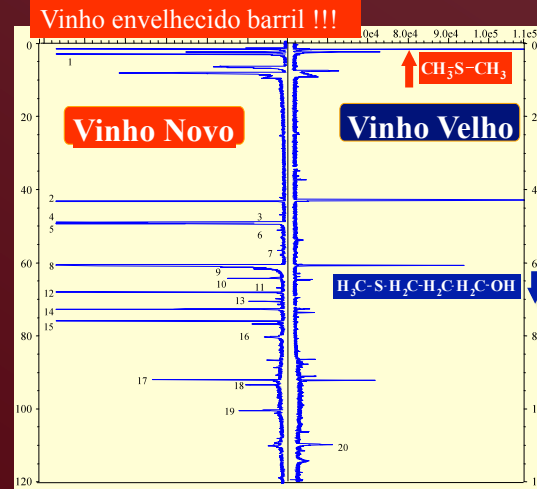
- Correlação elevada entre β -Ionona e TCH sugere um precursor comum : β -Caroteno
- Descritores : “Esteva”; “Violeta”; estão ligados!

- Compostos de elevado impacto aromático : Aromas Nauseabundos (H_2S) ; Aroma Varietal (Mercapto-pentanona) !

- Perfil cromatográfico claramente diferente para moléculas com átomos de enxofre :

- [C] em sulfureto de dimetilo (DMS) AUMENTA

- [C] Metionol diminui, como a totalidade das outras moléculas !!

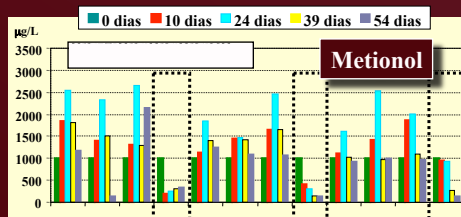
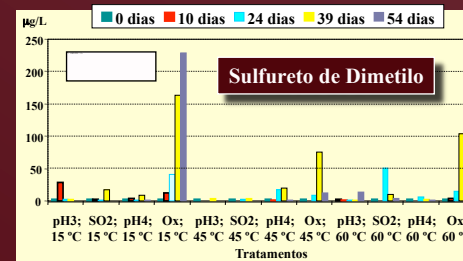


Vinho oxidado : níveis baixos compostos de enxofre !

Formação/Degradação : Sulfureto Dimetilo (DMS) e Metionol

- Sulfureto de dimetilo (LDO : 10 $\mu\text{g/L}$) : “Marmelo” ; “Metálico” ; [C] elevadas “Gás”
- Participa no “Bouquet de envelhecimento” (Anocibar-Beloqui, 1998 ; De Mora, 1986)

• DMS : Oxigênio promove a sua formação !



- Metionol (LDO = 1-2 mg/L) : “Couve cozida”.

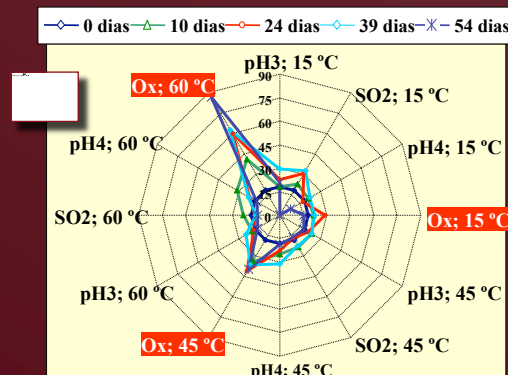
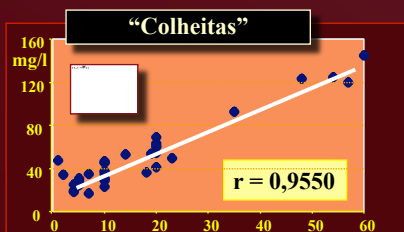
- Metionol : Oxigênio promove a sua degradação.

- DMS : Origem desconhecida no vinho.



Efeito do oxigênio: Aldeídos por oxidação directa

- Aldeídos e Cetonas : moléculas ligadas à degradação oxidativa de bebidas alcoólicas !
- Etanal : Aroma “maçã verde” TIPICO DE VINHO OXIDADO !!! (LDO : 20 - 50 mg/L)
- Velocidade de formação é claramente dependente da Temperatura e do Oxigênio !



- Excelente “marcador” do consumo de Oxigênio !

Oxidação dos álcoois



α-dicarbonílicos

Degradação dos açúcares
“Reacção de Maillard”

• Acetais
Reacção de acetalisação

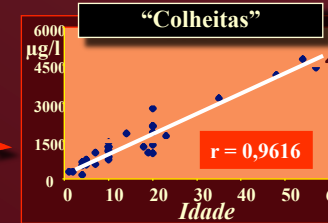
• Aldeídos Insaturados
Condensação Aldolica

• “Aldeídos de Strecker”
• Pirazinas
Reacção de Strecker

Glioxal



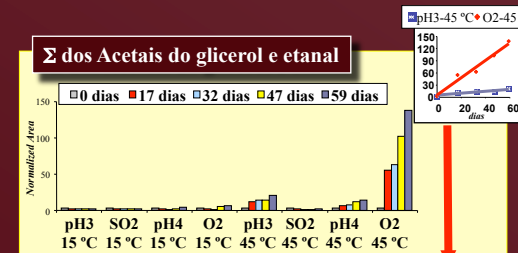
- Formados continuamente na presença de Oxigénio !
- A evolução observada no Vinho do Porto põem em evidência a “Reacção de Maillard”



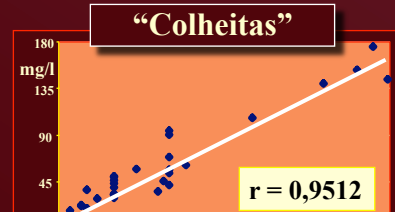
Excelente “Indicador de idade” !!

Efeito do oxigénio: Acetais do glicerol e etanal

- Moléculas com aromas ligadas ao “bouquet de envelhecimento”
- Acetais formados em quantidades superiores nas amostras suplementadas com O₂ (T=45°C)

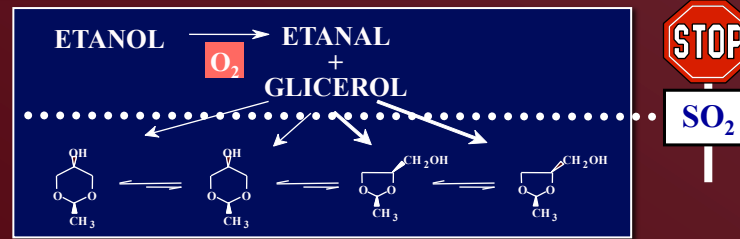


Velocidade Relativa de Formação (O₂/testemunho) = 7.9



- 30-40 % de etanal sob a forma de acetal !!!
- Formação contínua (3 mg/l/ano)
“Indicador de Idade”
- Limite de percepção da mistura = 100 mg/l

- SO₂ BLOQUEIA a reacção de acetalisação



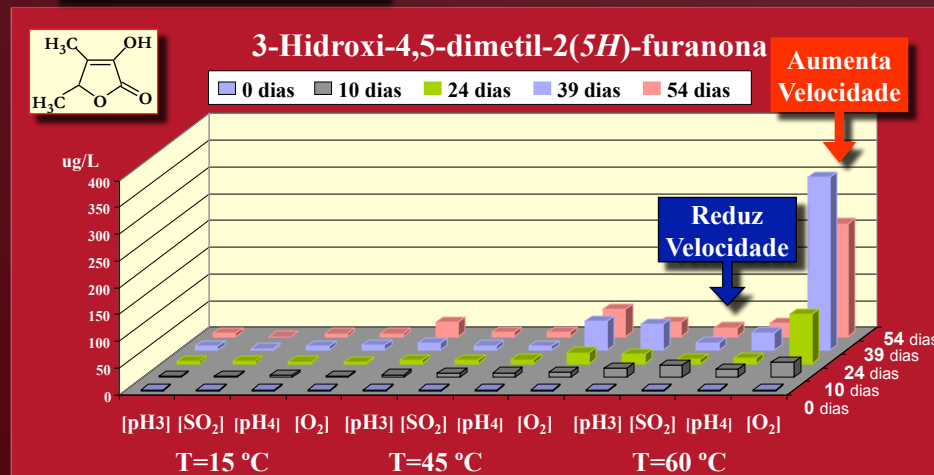
• A sua presença no vinho é indicador de ausência de SO₂ livre durante o processo de elaboração !!!

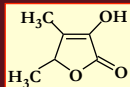
Marcadores Tecnológicos

➔ Efeito do oxigénio: Sotolon

Descritor : “noz”; “frutos secos” !

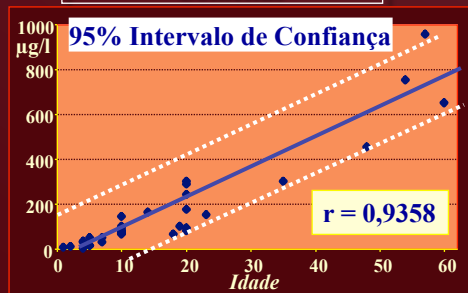
Sotolon composto primordial no aroma típico do vinho Porto velho !





Sotolon : Principal constituinte do aroma típico do Vinho do Porto velho !

“Colheitas”



“Tawnys” c/ indicação de idade



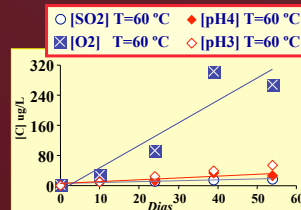
**Evolução de tipo linear !
(declive) ~ 15 µg / L / ano**

Efeito do oxigênio: Sotolon

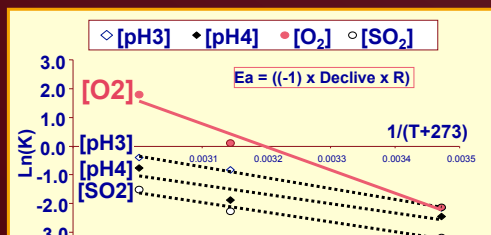
- Relação linear $[C] = f(\text{tempo})$: cinética de ordem zero ($n=0$)

$$K = K_0 \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

- E_a [$\text{Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$] Menor => O Oxigênio diminui a Resistência à formação de formação !!!



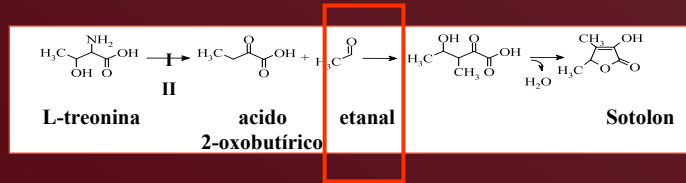
Velocidade Relativa Formação ($\text{O}_2/\text{pH4}$) = 12



- K varia com Temperatura, segundo o modelo de Arrhenius

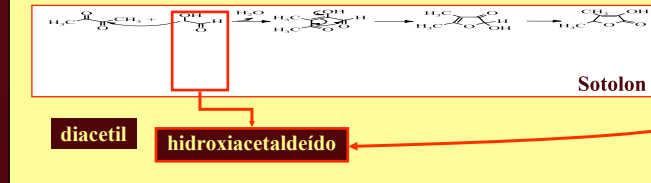
- $E_{a_{\text{O}_2}} = 66.7 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $E_{a_{\text{SO}_2}} = 33.4 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $E_{a_{\text{pH4}}} = 21.2 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $E_{a_{\text{pH3}}} = 21.6 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$

● **Acide 2-oxobutírico intermediário da formação do Sotolon**



- (I) Δ T ; meio ácido
- (II) L-treonina desaminase

● **Sotolon produto da reacção de Maillard**

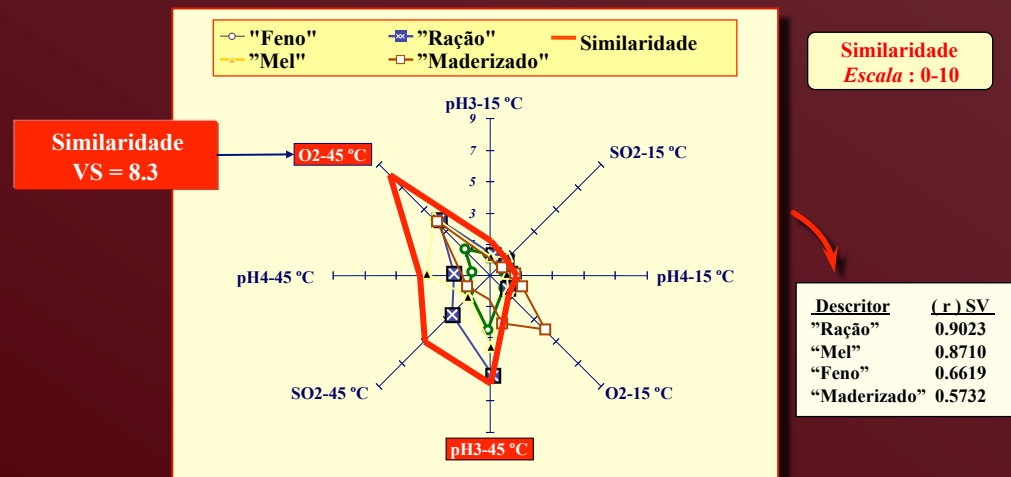


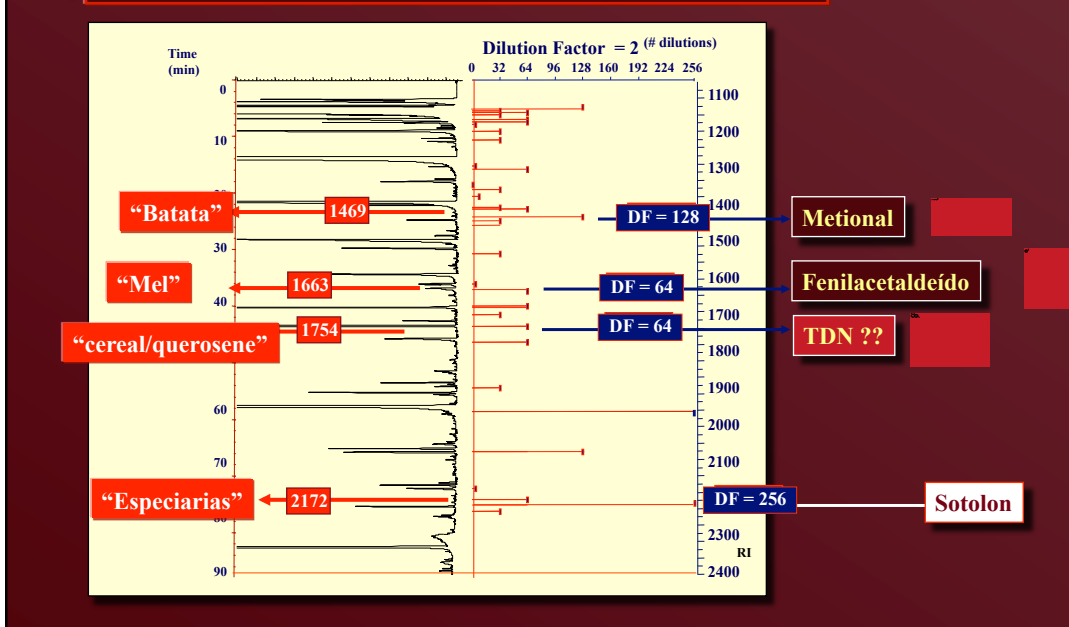
SO₂

Envelhecimento Precoce dos Vinhos Brancos

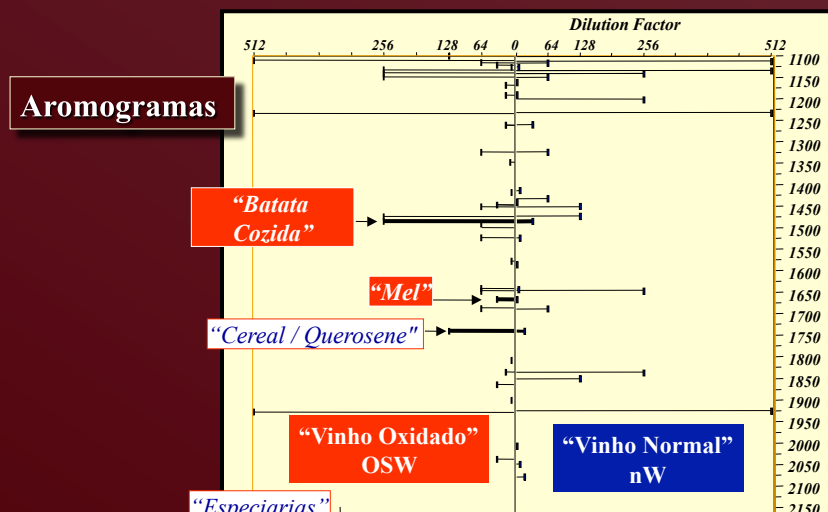


➔ **Análise Sensorial : Classificação dos Descritores e Similaridade**

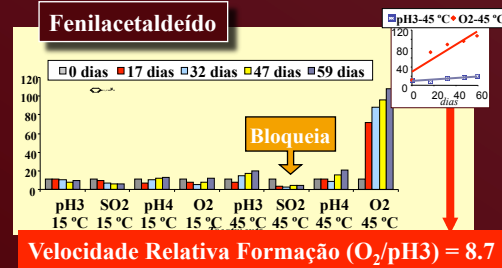
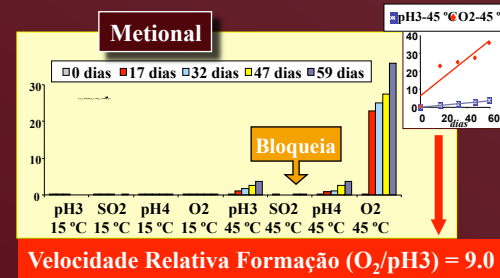




➔ **Análise Sensorial : "Vinho Oxidado"/"Vinho Normal" AEDA**

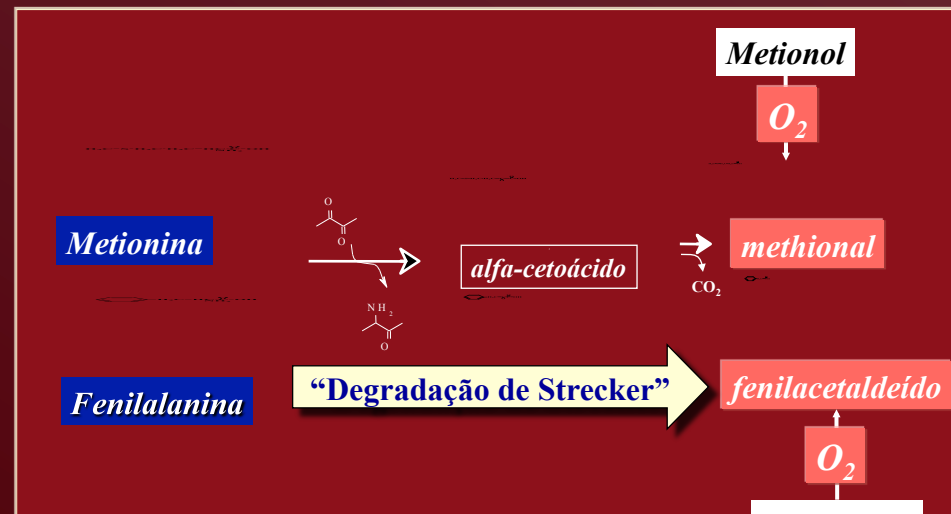


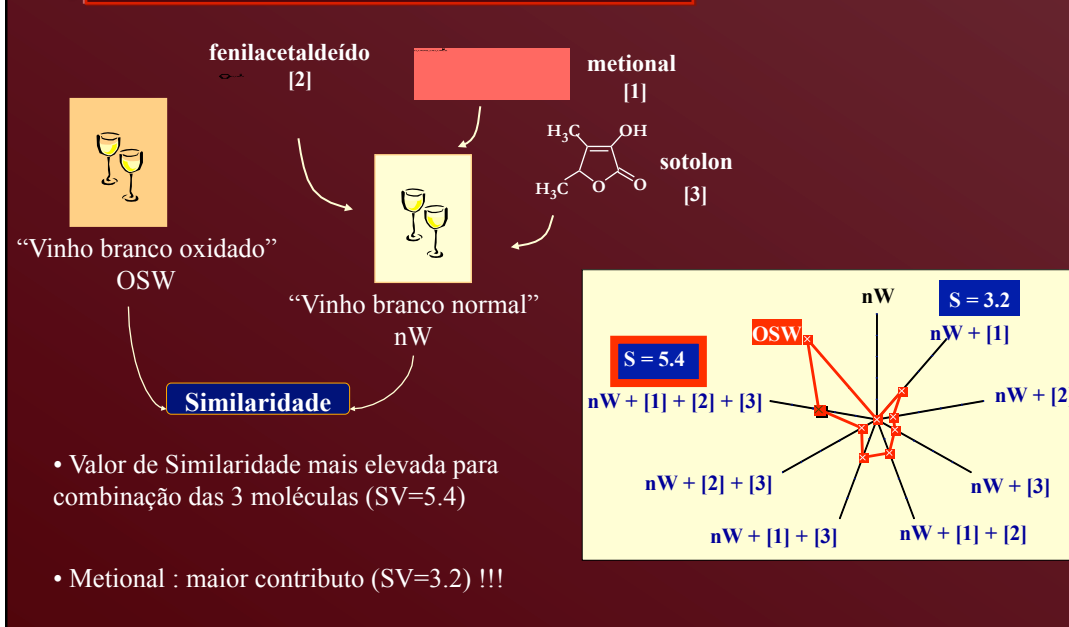
- Aroma a “Batata Cozida”
- A pH = 3 e pH = 4 (T = 45°C), as quantidades de metional formadas > limite de detecção aromática (OAV = 7).
- Amostras suplementadas com O₂ as quantidades de metional formado é muito superior (OAV = 37) !



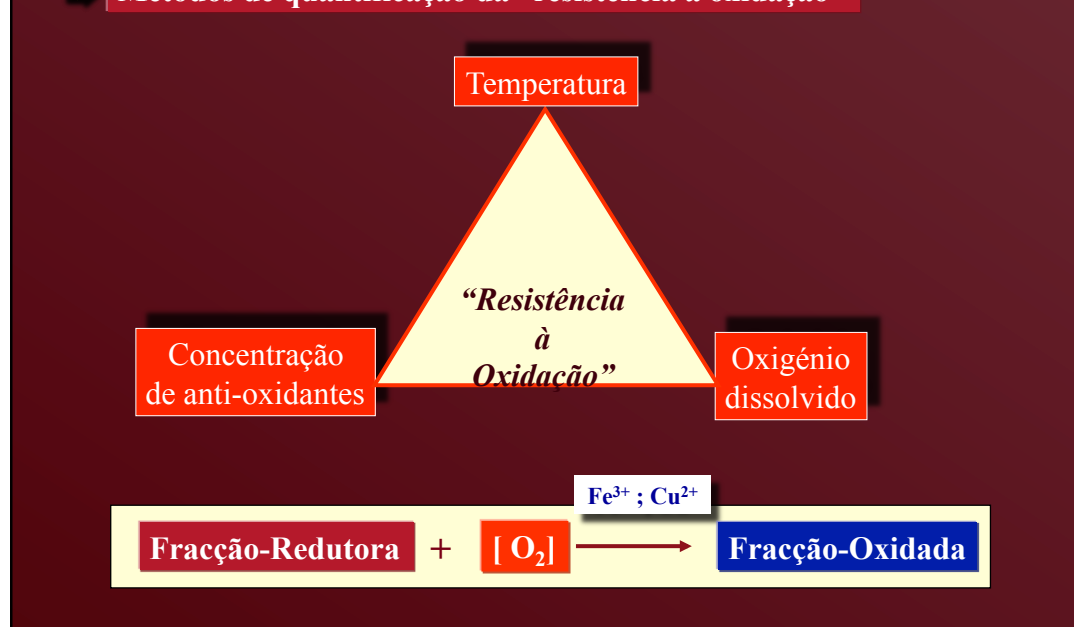
- Aroma a “Mel”
- O comportamento é observado para o Fenilacetaldéido”, é idêntico ao do metionaloutro “Aldeído de Strecker”
- Experiências mostram que o SO₂ BLOQUEIA a sua destes compostos formação !!!

Efeito do oxigênio: Aldeídos





Resistência à Oxidação



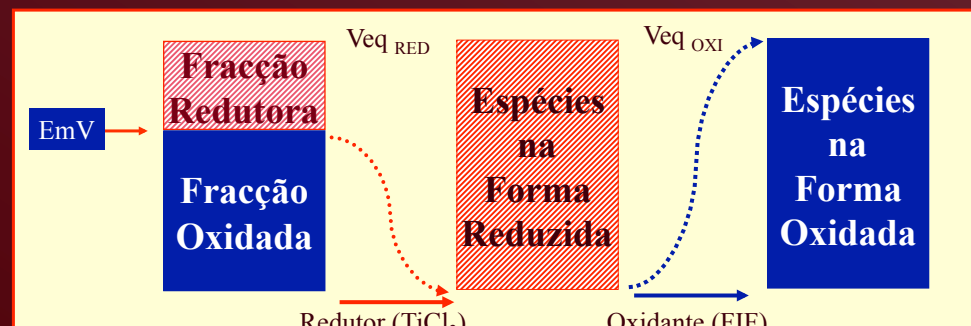
➔ **Titulações Redox : medida da “resistência a oxidação”**

POTENCIAL Redox

Medida Qualitativa

TITULAÇÃO Redox

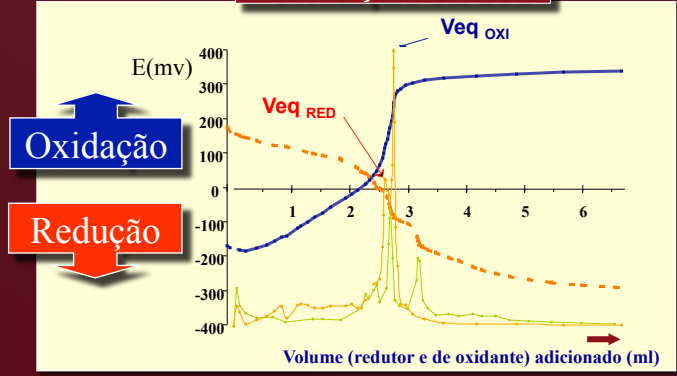
Medida Quantitativa



Titulação Redox

- Quociente entre os volumes Redutor / Oxidante

Medida da “status” de oxidação => Resistência à Oxidação

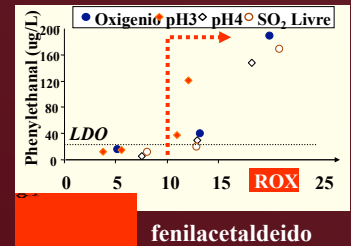
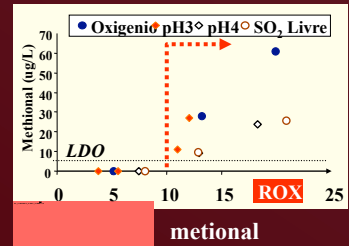


$$\text{ROX-value} = \frac{\text{mmolRED}_{\text{O2corrigido}}}{\text{mmolOXI}_{\text{O2corrigido}}}$$

Qual o ROX vinho deteriorado ?

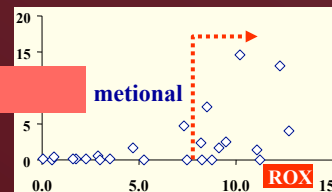
➔ ROX-value : medida da “resistência a oxidação”

- Medições de “ROX-value” e Moléculas responsáveis por “off-flavours”
- Amostras experiência de envelhecimento forçado (4 parâmetros)

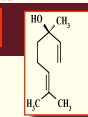


- Aplicações : Vinhos diferentes idades (1-20 Anos)

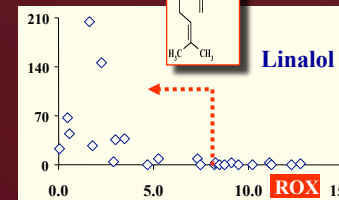
Idade	ROX	"Índice de Degradação" (ID)	metional	fenilacetaldéido
18	13	17	4.1	5.9
9	12	15	13.0	16.6
7	11	15	0.9	2.8
20	11	15	1.4	7.0
17	10	17	14.5	33.3
14	9	17	2.5	6.7
17	9	16	1.7	4.6
4	9	12	0.8	3.4
7	8	12	7.4	10.9
9	8	12	n.d.	3.9
19	8	14	2.4	4.3
5	7	7	n.d.	1.8
8	7	15	4.7	13.8
6	5	12	n.d.	4.2
7	5	13	1.7	4.1
10	3	9	n.d.	0.9
4	3	7	n.d.	0.9
6	3	7	n.d.	0.9
3	2	2	n.d.	n.d.
8	2	6	n.d.	2.9
4	2	7	n.d.	1.0
2	1	4	n.d.	3.6
9	1	9	n.d.	n.d.
1	1	2	n.d.	2.8



ROX Ajustado : 5-10



Linalol



ROX =f(Degradação Aromática) r= 0.8671

ROX =f(Idade) r= 0.6468

➔ ROX-value : medida da “resistência a oxidação”

Endógenos :
polifenóis

Exógenos :
SO₂ ; Acido Ascórbico

Fracção Redutora

Fracção Oxidada

EmV →

+

Oxigênio Dissolvido

Vinho _{t=0}

ROX

Aplicações :

- Adição anti-oxidantes !
- Estimar o “Prazo Consumo” !

- [O₂] altera as características sensoriais NÃO É PARAMETRO CORRENTE de medida !!!
- Oxigénio é responsável directa e indirectamente na presença de moléculas de elevado impacto aromático :
 - degradação de aromas varietais !
 - formação do “bouquet de envelhecimento” !
- O SOTOLON e o METIONAL são estritamente dependentes da Concentração em Oxigénio. Compostos chave no aroma típico :
 - Vinho do Porto envelhecido em barril (Sotolon).
 - Vinho Branco deteriorado (Metional).
- Descritores seleccionados no “envelhecimento precoce” de vinhos brancos “ração”, “feno”, “mel” são explicados por substâncias intimamente ligados à presença de Oxigénio METIONAL e FENILACETALDEIDO !
- Um método de quantificação potenciométrico permite avaliar o “status” de oxidação de um vinho Branco !
- O ROX-*value* medida da “resistência a oxidação” esta ligado à degradação aromática, e pode ser usado como indicador do tempo de vida na prateleira do vinho branco !