Leila Denise Falcão

Caracterização analítica e sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de Santa Catarina

Florianópolis

Leila Denise Falcão

Caracterização analítica e sensorial de vinhos

Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de

Santa Catarina

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em

Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de

Santa Catarina, como um dos requisitos para a

obtenção do título de Doutor em Ciência dos

Alimentos.

Orientador(a): Profa. Dra. Marilde T. Bordignon-Luiz

Co-orientador: Dr. Jean Pierre Rosier

Florianópolis

2007

Caracterização analítica e sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de Santa Catarina

Por

Leila Denise Falcão

Tese aprovada como requisito final para a obtenção do título de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, pela seguinte comissão:

Presidente:	
	Marilde T. Bordignon-Luiz, Profa. Dra.
Membro:	
	Gilles De Revel, Prof. PhD.
Membro:	
	Luiz Antenor Rizzon, PhD.
Membro:	
	Celito Crivellaro Guerra, PhD.
Membro:	
	Aparecido Lima da Silva, PhD.
Membro:	
	Roseane Fett, Profa. Dra.

Florianópolis, 30 de agosto de 2007.





Apesar de todo o tempo e esforço empregado para a finalização deste trabalho, me parece um tanto medíocre reduzir a complexidade e a exuberância do aroma de um vinho a uma pilha de gráficos e tabelas. Esta bebida, elaborada há milênios, primeiramente por gregos, romanos e egípcios, traz na sua história algo fascinante, que Galileu Galilei soube sabiamente descrever:

"O vinho é composto de humor líquido e luz."

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A CAPES e Cnpq pela bolsa de Estudos no Brasil e na França.

À minha família, especialmente à minha mãe, pelo apoio em todos os momentos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Marilde T. Bordingon-Luiz, agradeço principalmente pela amizade, pela confiança, e pelo apoio nos momentos difíceis. Agradeço ainda, muitíssimo, pela liberdade conferida a mim durante seis anos de história no Laboratório de Bioquímica de Alimentos. Serei eternamente grata por teres me apresentado o mundo da pesquisa e teres me ensinado a caminhar sozinha.

Ao Dr. Jean Pierre Rosier, co-orientador desta pesquisa, um dos maiores experts em vinhos do Brasil. Eu agradeço por ter 'aberto as portas' em todos os cantos vitivinícolas do Estado de Santa Catarina para começarmos um trabalho que, a princípio parecia impossível. Agradeço pela coragem e confiança no meu trabalho. E é claro, agradecerei pra sempre o fato de ter me indicado ao prof. Gilles de Revel!

Ao Professor Aparecido Lima da Silva, pela amizade, companheirismo e cooperação com este trabalho.

A Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina (EPAGRI) – Estações Experimentais de São Joaquim e de Videira, pelo apoio técnico e pela colaboração ímpar dos Pesquisadores Emilio Brighenti e Valdir Bonin neste trabalho de tese.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) por ceder a estrutura e o painel para análise sensorial dos vinhos. Em especial, aos pesquisadores Dr. Celito C. Guerra e Dr. Mauro Zanus, pelo apoio, e pelos momentos agradáveis durante a rotina de trabalho.

Em especial devo agradecer a minha grande amiga, um presente que ganhei em 2006, Fabiane Picinin de Castro, por tornar agradável e, sobretudo divertido nosso dia a dia. Agradeço também por ter compartilhado de meus problemas e pelo apoio nos momentos difíceis.

Agradeço profundamente aos amigos Eliana Fortes Gris e Eduardo A. Ferreira, pela amizade, pela ajuda e apoio nos momentos difíceis e pelos momentos agradáveis passados juntos nestes últimos cinco anos. Agradeço ainda minha amiga e irmã Ana Paula Falcão pela amizade e companheirismo.

Aos amigos, antigos e atuais, do Laboratório de Bioquímica de Alimentos: Joana, Estela, Thaís, Nei, Cony, Isabelle, Elisa, por terem tornado mais fácil e agradável à rotina de trabalho, mesmo nos momentos difíceis. Um agradecimento especial devo direcionar ao amigo Eduardo, cujo caráter, alegria e otimismo foram contagiantes no dia-a-dia e a Vívian, uma 'pequena notável' cuja ajuda na safra 2006 foi primordial para a finalização efetiva deste trabalho.

Aos amigos e colegas do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos: Eunice, Thiago, Eloísa, Karina, Jefferson, Eugênia, Sabrina, pelo ambiente descontraído e pelos bons momentos passados juntos. À Prof. Elane Schwinden Prudêncio em especial, agradeço pela amizade e apoio, pelo bom humor contagiante e pelo apoio, principalmente nos momentos difíceis. Também devo expressar minha gratidão a todos que compõem o Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos do CCA/UFSC: Sérgio ("Serjão"), Carlos (Carlão), Bento, Inês, Dona Maria, Mary, Márcia, pelos momentos descontraídos e pela boa vontade em cooperar.

Direciono meus sinceros agradecimentos e reconhecimento ao Prof. Gilles De Revel, atual diretor do Laboratório de Química Analítica da Faculdade de Enologia Victor Segalen Bordeaux 2 por ter me acolhido em seu Laboratório em Bordeaux-França. Eu o agradeço também pelo interesse manifestado neste trabalho, por ter me iniciado na cromatografia gasosa e por sua dedicação na minha integração em Bordeaux: Eu lhe testemunho minha respeitosa gratidão.

Ao Prof. Alain Betrand (Emerite), antigo diretor do Laboratório de Química Analítica da Faculdade de Enologia Victor Segalen Bordeaux 2, por ter permitido meu estágio em seu laboratório e pela ajuda pessoal a mim direcionada durante minha estadia em Bordeaux.

Ao Dr. Cédric Saucier (*Maître de Conférences*) e ao Professor Pierre-Louis Teissedre (Diretor) do Laboratório de Química Aplicada da Faculdade de Enologia Victor Segalen Bordeaux 2, por terem permitido a realização de parte desta pesquisa em seu Laboratório. Ao Dr. Cédric Saucier eu agradeço pela cordialidade e por ter se disponibilizado para levar parte das amostras de vinhos desta pesquisa, do Brasil para França.

Devo exprimir minha sincera gratidão aos amigos do Laboratório de Química Analítica (Bordeaux): Marie Claire, Laurent ('Lolo'), Audrey, Amélie por terem facilitado, muito, minha integração tanto no laboratório quanto na cidade de Bordeaux. Eu agradeço ainda pelo 'duro trabalho' de cada um, na correção da língua francesa do

meu relatório de estágio. Eu agradeço particularmente a Anastasia Moutsiou ('Ginger') e a Pauline Robin ('Chouchou') pela amizade e pelos momentos agradáveis. Agradeço também aos meus colegas dos outros laboratórios da Faculdade de Enologia de Bordeaux: Nathalie, Séverine, Paulo, Hélène, Jessica, Emmanuel e os estudantes do *Diplôme National d'Oenologie* (DNO) pelo ambiente sempre amigável e descontraído.

Eu devo expressar meus mais sinceros agradecimentos ao conjunto de pessoas que compõem a Faculdade de Enologia de Bordeaux, pela ajuda pessoal e profissional e a todos aqueles que participaram direta ou indiretamente deste trabalho, seja na avaliação sensorial clássica ou nas sessões de CG-olfatometria.

FALCÃO, L. D. Caracterização analítica e sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de Santa Catarina. 150f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RESUMO

O Estado de Santa Catarina apresenta uma orografia muito variada e o clima destas localidades varia bruscamente, em função da altitude. Com o início do plantio de videiras de variedades *V. vinifera* no ano de 2000, verificou-se que uvas provenientes de regiões climaticamente diferentes resultaram em vinhos também diferentes. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da altitude do vinhedo sobre a maturação tecnológica e comercial da uva Cabernet Sauvignon (safras 2005 e 2006) cultivada em cinco vinhedos no Estado de Santa Catarina (Municípios de São Joaquim, a 1415 e a 1160 m; Água Doce, a 1350 m; Bom Retiro, a 960 m e Videira a 774 m de altitude), bem como, caracterizar, química e sensorialmente, os vinhos das safras 2004 e 2005.

O mesoclima dos cinco vinhedos foi avaliado através da média das temperaturas, amplitude térmica e índice pluviométrico (mm). Índices fenológicos foram avaliados, buscando verificar a incidência de eventos fenológicos precoces e/ou tardios, para as videiras, durante o ciclo vegetativo. Os vinhos das safras 2004 e 2005 foram avaliados sensorialmente utilizando análise descritiva quantitativa (ADQ). A concentração dos compostos voláteis nos vinhos foi determinada através de Cromatografia gasosa (CG) acoplada aos detectores de espectroscopia de massa (MS), ionização de chama (FID) e fotometria de chama (FPD).

A caracterização aromática de compostos voláteis dos vinhos da safra 2004 foi também avaliada utilizando CG-olfatometria (CG-O). Os resultados indicaram que as temperaturas diárias menores, observadas nas altitudes mais elevadas foram responsáveis por um retardamento do ciclo anual da videira. De modo geral, as uvas atingiram uma maturação comercial e tecnológica satisfatória, com valores médios de sólidos solúveis totais entre 20-24 ^oBrix, resultando em vinhos com teor alcoólico de 12-13 %. Em relação à composição volátil dos vinhos, cinquenta e dois compostos foram evidenciados utilizando cromatografia em fase gasosa. A análise de componentes principais (ACP) realizada sobre os resultados da análise sensorial mostrou que na safra 2004 os vinhos provenientes das altitudes mais elevadas foram mais associados ao aroma de 'pimentão verde' (vinhedos a 1415, 1350, 1160 m de altitude) e os vinhos das menores altitudes (960 e 774 m) ao aroma de 'frutas vermelhas' ou 'fruta cozida' (ou geléia). Através da CG-O sessenta e duas zonas aromáticas ativas foram descritas; quatorze destas zonas foram selecionadas em função de sua importância no aroma dos vinhos 1415 e 960, usando o método de Freqüência de Detecção (FDA) (n=8). Finalmente através de CG/FID/FPD/MS foram quantificados oito compostos voláteis responsáveis por zonas aromáticas importantes nestes vinhos, segundo a CG-O. De modo geral, um perfil aromático pôde ser estabelecido para os vinhos provenientes dos cinco diferentes vinhedos. Uma interação significativa positiva foi observada existir entre a altitude de cultivo da videira e a concentração de IBMP para vinhos da safra 2004 (p<0,05). Interações não-significativas foram observadas existir entre C₁₃norisoprenóides e a altitude e mesoclima do vinhedo. Em conclusão, a altitude exerceu um efeito significativo sobre a fenologia das videiras e sobre a composição aromática dos vinhos C. Sauvignon. Vinhos provenientes da mais alta altitude (1415 m) foram caracterizados principalmente pelo aroma vegetal de 'pimentão verde' proveniente da

alta concentração de IBMP. O aroma de 'frutas vermelhas', característico de vinhos provenientes dos vinhedos em menor altitude (774 e 960 m) foi relacionado com a presença de furaneol® em concentrações bem acima do limiar olfativo de detecção.

Palavras-chaves: Cabernet Sauvignon, uva, vinho, perfil sensorial, análises químicas, cromatografia, CG-FID, CG-FPD, CG-MS, CG-olfatometria.

FALCÃO, L. D. Analytic characterization and sensory profile of Cabernet Sauvignon wines from different altitudes in State of Santa Catarina, Brazil. 2007. 150p. Thesis (Food Science Doctorate), Graduate Program in Food Science, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis.

ABSTRACT

The State of Santa Catarina presents a varied orography and the climate of these localities varies very much in function of elevation. With the beginning of the cultivation of *Vitis vinifera* vines in 2000, it was verified that grapes proceeding from climatically different regions also resulted in wines very different. Thus, The aim of this work was to evaluate the technological and commercial maturation of the grape Cabernet Sauvignon (2005 and 2006 vintages), recently cultivated in five vineyards placed at different altitudes in the State of Santa Catarina (São Joaquim, at 1415 and 1160 m; Água Doce, at 1350 m, Bom Retiro, at 960 and Videira at 774 m of altitude), as well as, to determinate the sensory and chemical characteristics of the wines from 2004 and 2005 vintages. Commercial vineyards had been used in this research.

Mesoclimate of the five vineyards was evaluated the level of average temperatures, thermal amplitude and pluviometric index (mm). Phenologic indices had been evaluated, in order to verify the incidence of precocious and/or delayed phenologic events, for the grapevines of the different places, during the vegetative growing. The wines of harvests 2004 and 2005 had been evaluated sensorially using quantitative descriptive analysis (QDA). The concentration of volatile composites in the wines had been determined through gaseous chromatography (GC) connected to the detectors of spectroscopy of mass (MS), ionization of flame (FID) and photometry of flame (FPD). Volatile compounds for aromatic characterization of 2004 wines were also evaluated using GC-olfactometry (GC-O). The results indicated that the maturation and the phenological events of grapevines had been strongly influenced by vineyard altitude and mesoclimate. In general, the grapes had well reached the commercial and technological maturity in all the sites, reaching values of total soluble solids between 20-24 °Brix, which resulted in wines with alcoholic graduation between 12-13 %. In relation to the aromatic composition of the wines, fifty and two volatile compounds had been evidenced using gas chromatography. Through multivariate analysis (principal component analysis, PCA), wines from 2004 and 2005 vintages were mainly separated by their fruity and vegetative aromas. PCA on sensory results showed that in 2004 vintage wines from higher altitudes were associated with 'vegetative aroma' (vineyards at 1415 1350, 1160 m asl) and the wines from lower altitudes (960 and 774 m) it were with 'red fruits' or 'jam aroma'. In 2005 vintage, wines from the highest vineyards (1415 m) were again associated with 'vegetative aroma' and wines from the lowest altitude (774 m asl) it were with 'red fruits aroma'. Through GC-O, sixty and two active aromatic zones had been described using GC-O; fourteen zones had been selected in function of their importance in the aroma of 1415 and 960 wines, using the method of Frequency Detection Analysis (FDA) (n=8). Finally, we have quantified eight compounds using CG/FID/FPD/MS. In general, an aromatic profile could be established for the wines from the five different sites evaluated. A positive and significant interaction was observed between altitude vineyard and the concentration of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine (MIBP) for 2004 wines (p<0.05). This interaction it was not significant in 2005 vintage. No-significant interactions had been between C13norisoprenoides and the vineyard altitude and mesoclimate. In conclusion, different

climatic characteristics had been observed in the five vineyards evaluated, in function of altitude. Thus, the altitude exerted an effect on the phenology of the vine and on the aromatic composition of the wines. Wines proceeding from the vineyard located in the highest altitude of this study (1415 m) had been mainly characterized by 'vegetal aroma' of 'bell pepper' due to the high concentration of MIBP. 'Red fruits' aroma, characteristics of wines from vineyards at lowers altitudes (774 and 960 m) was related with the presence of furaneol® in concentrations well above of the detection olfactory threshold.

Keywords: Cabernet Sauvignon, grape, wine, sensory profile, chemical analysis, chromatography, GC-FID, GC-FPD, GC-MS, GC-olfactometry.

FALCÃO, L. D. Caractérisation et profil sensoriel des vins de Cabernet Sauvignon de différentes altitudes de l'État de Santa Catarina, Brésil. 2007. 150p. Thèse (Doctorat en Science des Aliments), Post-Graduation en Science des Aliments, Université Féderal de Santa Catarina, Florianópolis.

RESUMÉ

L'État de Santa Catarina présente une orographie très variée et le climat de ces localités varie fortement selon l'altitude. Avec le début de la plantation de vignes de variétés V. vinifera dans l'année 2000, il a été vérifié que des raisins provenant de régions climatiquement différentes résultaient dans des vins aussi diverses. Ainsi, ce travail a eu comme objectif d'évaluer l'effet de l'altitude du vignoble sur la maturation technologique et commercial du raisin de Cabernet Sauvignon (récoltes 2005 et 2006) cultivé dans cinq vignobles de l'État de Santa Catarina (villes de São Joaquim, à 1415 m et 1160 m; Água Doce, à 1350 m; Bom Retiro, à 960 m et Videira à 774 m d'altitude). Il a été aussi caractérisé chimiquement et sensoriellement des vins des récoltes 2004 et 2005.

Le mésoclimat des cinq vignobles a été évalué au niveau des températures minimales, maximales et moyennes, de l'amplitude thermique et de l'indice pluviométrique (mm). Des indices phénologiques ont été évalués pour les vignes des différents lieux, afin de vérifier l'incidence d'événements phénologiques précoces et/ou tardifs pendant le cycle végétatif. Les vins des récoltes 2004 et 2005 ont été évalués sensoriellement en utilisant l'analyse descriptive quantitative (ADQ). La concentration des composés volatils (53) dans les vins a été déterminée grâce à la Chromatographie en phase gazeuse (GC) reliée aux détecteurs de spectroscopie de masse (MS), d'ionisation de flamme (FID) et de photométrie de flamme (FPD).

La caractérisation aromatique de composés volatils des vins de la récolte 2004 a été aussi évaluée en utilisant la CPG-olfactométrie (GC-O). Les résultats ont indiqué que la maturation et la phénologie de la vigne ont été fortement influencées par l'altitude du vignoble et le mésoclimat caractéristique. L'altitude du vignoble a présenté une relation inversement proportionnelle à la température quotidienne de l'air ; les températures moindres dans les altitudes le plus élevées ont été responsables d'un retardement du cycle annuel de la vigne. En général, les raisins ont atteint une maturation satisfaisante, avec des valeurs moyennes entre 20-24 ^oBrix et des vins ayant une teneur alcoolique de 12-13 % vol. Au cours de cette étude, les effets des températures saisonnières (hiver et été) des cinq vignobles sur les concentrations en 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine (IBMP), en α- et β-ionone et en β-damascénone ont été observés. Des analyses sensorielles ont également été menées sur les échantillons de vin. Elles ont été comparées en fonction de l'altitude et du mésoclimat. Une diminution significative a été observée dans les concentrations en IBMP en fonction de l'altitude des vignobles mais aucune relation n'a été observée entre les α - et β -ionone et le β -damascénone et l'altitude. Les vins produits à partir de vignobles implantés à haute altitude ont été corrélés positivement avec l'arôme de poivron. À l'inverse, les vins produits avec des raisins issus des vignobles de basse altitude ont été corrélés avec des arômes de « fruits rouges » et de « confiture ». Une importante relation entre l'arôme poivron et les basses températures a été observée. Une corrélation négative forte a été également observée entre les températures saisonnières et l'altitude du vignoble et également entre les concentrations en IBMP et

les températures saisonnières des vignes en période de croissance. En conclusion, il a été vérifié que l'altitude a exercé un effet sur la phénologie de la vigne et sur la composition aromatique des vins. Des vins provenant du vignoble localisé dans la plus haute altitude de cette étude (1415 m) ont été caractérisés principalement par l'arôme végétal de « poivron vert », à cause de la haute concentration en IBMP (vers 40 ng/L). Au contraire, des vins provenant du vignoble de moindre altitude (774 m) ont été caractérisés principalement par l'arôme de « fruits rouges », ce qui a été corrélé avec la présence de furanéol® dans des concentrations bien au-dessus de son seuil de détection.

Mot-clés : Cabernet Sauvignon, raisin, vin, profil sensoriel, analyses chimiques, chromatographie, GC-FID, GC-FPD, GC-MS, GC-olfactométrie.

SUMÁRIO

		Pág.
	Introdução	1
CAPÍTULO 1	Revisão Bibliográfica & Principais Resultados	5
1	Princípios de base de práticas vitícolas visando a obtenção de vinhos finos – o efeito do "terroir"	6
1 1		10
1.1	Influência do clima no desenvolvimento da videira	10
1.2		12
1.3		13
1.4		15
1.5	Análise Sensorial de vinhos	
1.6	A uva e o vinho Cabernet Sauvignon	
1.7	Compostos voláteis e não voláteis envolvidos no aroma de vinhos	
1.7.1	Compostos voláteis derivados da uva	
1.7.2	Compostos voláteis derivados da fermentação do vinho	25
1.7.3	Compostos voláteis derivados do envelhecimento do vinho	27
1.7.4	Compostos voláteis responsáveis por defeitos organolépticos em vinho ("off flavors")	28
1.7.5	Compostos não-voláteis envolvidos no aroma do vinho	
1.8	Análises cromatográficas realizadas para caracterização de compostos	
	voláteis em vinhos	30
1.8.1	Cromatografia em fase gasosa	30
	Princípio de funcionamento de diferentes detectores acoplados à	
	cromatografia em fase gasosa	30
	Detector ionização de chama (FID)	31
	Detector fotométrico de chama (FPD)	32
	Espectroscopia de massa (MS)	32
	Olfatometria	34
2	Referências Bibliográficas	35
	Maturação de uvas Cabernet Sauvignon em vinhedos sob dois	
CAPÍTULO 2	diferentes sistemas de condução e condições ambientais de São	
	Joaquim-SC (Brasil)	43

CAPÍTULO 3	Maturação e Fenologia da uva Cabernet Sauvignon de vinhedos jovens no Estado de Santa Catarina, Brasil – Um levantamento sobre a influência do mesoclima e da altitude do vinhedo				
CAPÍTULO 4	Caracterização da fração volátil de vinhos Cabernet Sauvignon de Santa Catarina, Brasil	89			
CAPÍTULO 5	Um levantamento sobre a influência de temperaturas sazonais e da altitude do vinhedo sobte 2-metoxi-3-isobutilpirazina, C_{13} -norisoprenóides e perfil sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon Brasileiros.	118			
CAPÍTULO 6	Compostos aromáticos de impacto em vinhos Cabernet Sauvignon Brasileiros utilizando Análise de Freqüência de Detecção (CG- Olfatometria)	127			
ANEXOS	•	137			
Anexo I	Publicações referentes a esta Tese e trabalhos paralelos relacionados	138			
Anexo II	Sistemas de Condução em V ("Manjedoura") (A) e em <i>Vertical Shoot Positioning Trellis</i> ("Espaldeira") (B)	142			
Anexo III					
	Cromatogramas de compostos voláteis utilizando Cromatografia em fase gasosa	143			

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1		Pág.		
F: 1	Representação esquemática do micro, meso e macroclima de uma			
Figura 1	região	11		
Eiguro 2	Diferentes estágios de desenvolvimento do ciclo vegetativo anual da			
Figura 2	videira em Santa Catarina	14		
Estrutura de uma uva madura parcialmente seccionada ao longo do eixo central				
Figura 4 Desenvolvimento da uva durante o amadurecimento				
Figura 5	Mudanças físicas e químicas durante o crescimento e amadurecimento da baga da uva	18		
	Sementes de uvas Cabernet Sauvignon de um vinhedo situado a 1415			
Figura 6	m de altitude em Santa Catarina demostrando o escurecimento da			
rigura 0	semente durante a maturação da uva. (A) = início da "véraison" e (B)			
	= momento da colheita	19		
Figura 7	Cacho e folha da uva Cabernet Sauvignon	22		
Figura 8	Compostos voláteis primários de ocorrência frequente e as respectivas			
r igura o	notas aromáticas conferidas em vinhos	25		
Figura 9	Compostos voláteis secundários de ocorrência frequente e as			
rigura y	respectivas notas aromáticas conferidas em vinhos	27		
Figura 10	Ilustração (A) e diagrama esquemático de um detector FID	31		
Figura 11	Esquema de funcionamento de um espectrômetro de massa	33		
Figura 12	Exemplificação da formação de íons pelo modo de ionização de			
Tigura 12	impacto de elétrons (EI)	34		
CAPÍTULO 2				
Figura 1	Sistema de condução V (A) e Vertical Shoot Positioning Trellis (B)	47		
	Mesoclima durante a maturação para um vinhedo de São Joaquim-SC			
Figura 2	(Brazil) localizado a 1160 m de altitude, safras 2005 (A) e 2006 (B).			
	(E) = à esquerda; $(D) = à$ direita	51		
	Evolução do peso da baga (W) e do teor de sólidos solúveis totais			
Figura 3	(SST) das uvas provenientes de videiras conduzidas em sistema V			
	(-△-) e sistema Vertica Shoot Positioning Trellis (-■-), durante a			

	maturação, safras 2005 e 2006	54
	Evolução dos valores de pH e acidez total (AT) no mosto de uvas	
T7' 4	durante a maturação, nas safras 2005 e 2006 das uvas provenientes de	
Figura 4	videiras conduzidas em sistema V (-\(^-\) e sistema Vertical Shoot	
	Positioning Trellis (——)	55
	Evolução das antocianinas monoméricas totais (AMT) e índice de	
	polifenóis totais (IPT) das uvas provenientes de videiras conduzidas em	
Figura 5	sistema V (-△-) e sistema Vertical Shoot Positioning Trellis (-■-),	
	durante a maturação, safras 2005 e 2006	57
	Evolução das características cromáticas (Abs 420, 520 e 620 nm) das	
Til 6	uvas provenientes de videiras conduzidas em sistema V (-△-) e sistema	
Figura 6	Vertical Shoot Positioning Trellis (→ →), durante a maturação , safras	
	2005 e 2006	58
CAPÍTULO 3		
	Many de Estado de Casta Catarina mante da la la ligação de	
	Mapa do Estado de Santa Catarina mostrando a localização e	
Figura 1	hipsometria para os vinhedos avaliados. SJA = São Joaquim A; AD =	
	Água Doce; SJB = São Joaquim B; BR = Bom Retiro; VID= Videira	66
	Mesoclima dos vinhedos de São Joaquim A (SJA a 1415 m), Água	
Figura 2	Doce (AD a 1350 m), São Joaquim B (SJB à 1160 m), Bom Retiro (BR	
rigula 2	a 960 m) e Videira (VID a 774 m) durante os principais eventos	
	fenológicos nas safras 2005 e 2006	71
	Mesoclima dos vinhedos de São Joaquim A (SJA a 1415 m), Água	
Figura 2	Doce (AD a 1350 m), São Joaquim B (SJB a 1160 m), Bom Retiro (BR	
(ontinuada)	a 960 m) e Videira (VID a 774 m) durante os principais eventos	
	fenológicos nas safras 2005 e 2006	72
	Classificação de alguns dos principais eventos fenológicos da videira	
	de Cabernet Sauvignon de acordo com Baillod e Baggiolini (1993). (A)	
	= início da brotação (estágio 7); (B) = broto ou ponta verde visível	
Figura 3	(estágio 9); (C) = inflorescência visível (estágio 51); (D) = brotos	
	florais aglomerados (estágio 53); (E) = brotos florais separados (estágio	
	55), (F) ="véraison" (estágio 81), (G) = frutos maduros:colheita	
	(estágio 89)	73

	Duração dos eventos fenológicos nos vinhedos de São Joaquim A (SJA	
Figura 4	a 1415 m), Água Doce (AD a 1350 m), São Joaquim B (SJB a 1160 m),	
i iguiu i	Bom Retiro (BR a 960 m) e Videira (VID a 774 m), safras 2004/05 e	
	2005/06	74
	Índices de precocidade médios de floração (IPF), "véraison" (IPV) e do	
Figure 5	ciclo anual (IPCY) para os cinco vinhedos de Cabernet Sauvignon	
Figura 5	selecionados, em duas safras consecutivas (2004/05 e 2005/06). Barras	
	verticais denotam ± o desvio padrão	75
	Correlação entre os índices de precocidade de floração (IPF),	
	"véraison" (IPV) e do ciclo anual (IPCY) com a média das	
Figura 6	temperaturas diárias ocorridas nos cinco vinhedos desde o período de	
	brotação até a colheita, safras 2004/05 e	
	2005/06	75
Figura 7	Monitoramento da maturação nas safras 2005 e 2006	76
	Análise de correlação entre pH e acidez total durante a maturação.	
Figura 8	Valores médios observados nos cinco vinhedos avaliados, durante as	
	safras 2005 e 2006	78
	Análise de correlação entre antocianinas monoméricas totais (AMT) e	
Figura 9	polifenóis totais (IPT) durante a "véraison" . Valores médios	
1 iguia 7	observados nos cinco vinhedos avaliados, durante as safras 2005 e	
	2006	79
Figura 10	PCA realizada sobre os resultados de composição das uvas no ponto de	
118414 10	colheita, safras 2005 (A) e 2006 (B)	83
CAPÍTULO 4		
Figura 1 A e B	ACP sobre a concentração de compostos aromáticos de vinhos	
_	Cabernet Sauvignon da safra 2004 (A) e 2005 (B)	110
CAPÍTULO 5		
	PCA of the wines sensory profile (2004 vintage) using factor 1 x factor	
Figura 1	2 (where 1415 = 1415 m; 1350 = 1350 m; 1160 = 1160 m; 960 = 960	
	,	122
Figura 2	PCA of the wines sensory profile (2005 vintage) using factor 1 x factor	
J	2 (where 1415 = 1415 m; 1350 = 1350 m; 1160 = 1160 m; 960 = 960	

	m; 774 = 774 m asl)	122
	Concentration of MIBP, from 2004 and 2005 vintages, in response to	
Figura 3	vineyard altitude	125
CAPÍTULO 6		
	GC-FID and average time-intensity of two repetitions by 8 panelists of	
Figura 1	Cabernet Sauvignon wines on FFAP (BP 21) column. (A) = BR wines and	
	(B)= SJ(A) wines. The numbers refer to compounds in Table 2	133

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1					
Tabela 1	Principais características do porta-enxerto Paulsen 1103				
CAPÍTULO 2					
Tabela 1	Parâmetros climáticos observado durante o período vegetativo da uva Cabernet Sauvignon, safras 2004/2005 e 2005/2006, em um vinhedo a 1160 m (asl) em São Joaquim, SC, Brasil	50			
Tabela 2	Resultados de análises físico-químicas do mosto da uva na ocasião da colheita, para de videiras submetidas aos sistemas de condução <i>Vertical Shoot Positioning Trellis</i> (VSP) e V (safras 2005 e 2006)	53			
CAPÍTULO 3					
Tabela 1	Resultados médios das análises realizadas nas uvas de diferentes locais de Santa Catarina, no momento da colheita, safras 2005 e 2006	80-81			
CAPÍTULO 4					
Tabela 1	Análises físico-químicas realizadas nos solos dos diferentes vinhedos	99			
Tabela 2	Análises químicas de uvas Cabernet Sauvignon (safras 2004 e 2005)	100			
Tabela 3	Composição volátil de vinho Cabernet Sauvignon do Estado de Santa Catarina, Brasil (safras 2004 e 2005)	102-105			
Tabela 4	Coeficientes de correlação entre compostos varietais de vinhos Cabernet Sauvignon, safras 2004 e 2005	113			
CAPÍTULO 5					
Tabela 1	Characteristics of the vineyards from different altitudes used in the study	120			
Tabela 2	Total acidity (TA), pH, volatile acidity (VA), Alcohol (A) and L-malic acid (MA) in Cabernet Sauvignon wines from the vintages 2004 and 2005	121			
Tabela 3	Mean descriptive ratings for sensory evaluation of the wines from 2004 vintage on a nine-point scale, with corresponding Dunca's Test values at $p < 0.05$	122			
Mean descriptive ratings for sensory evaluation of the wines from 2005 Tabela 4 vintage on a nine-point scale, with corresponding Dunca's Test values at p<0.05					

Tabela 5	MIBP and norisoprenoids levels in Cabernet Sauvignon wines from	
1 aucia 3	different altitudes	123
Tabela 6	Climatic description of each season (Winter and Summer) for the period	
1 aucia u	2003-2005	124
Tabela 7	Correlation analysis among temperature adata set, vineyard altitude, and	
Tabela /	MIBP content in the wines	125
CAPÍTULO 6		
Tabela 1	GC-O observations in Brazilian Cabernet Sauvignon wines	131
Tabela 2	The main odorant active zones in two Cabernet Sauvignon wines previously distinguished as sensorially different	132
Tabela 3	Quantification of the ten principals compounds responsible for the	
Taucia J	odorant active zones in Cabernet Sauvignon wines and odour thresholds	134

Lista de Siglas

ACP = análise de componentes principais

ADQ = Análise descritiva quantitativa

AMT = antocianinas monoméricas totais

AT = acidez total titulável

CG = cromatografia em fase gasosa

CGO = cromatografia em fase gasosa – olfatometria

FDA (ou AFD) = análise de freqüência de detecção

FID = detector de ionização de chama

FPD = detector de fotometria de chama

IBMP (ou MIBP) = 2-metoxi-3-isobutil-pirazina

IPT = polifenóis totais

MS = espectroscopia de massa

SC = Estado de Santa Catarina

SST = sólidos solúveis totais

Véraison = pintor; momento de troca de cor da baga de uva.

Introdução

A viticultura mundial destinada à agroindústria está sobretudo concentrada entre 30° e 50° de latitude Norte e entre 30° e 45° de latitude Sul. A altitude é um fator limitante para a cultura da videira. A temperatura do ar na África do Sul diminui 0,3°C para cada 100 m de aumento na altitude, enquanto que na Europa, esta diminuição é de 0,6°C. Isso é certamente variável conforme a latitude. A latitude implica em um efeito sobre a temperatura do ar, a qual diminui a partir do Equador, na medida em que aumenta a latitude em direção aos Pólos.

No Brasil os tipos de clima ocorrentes nas regiões vitivinícolas produtoras de vinhos finos com uma colheita anual são de tipo temperado e subtropical. Contudo, vinhos de excelente qualidade somente são obtidos em regiões que propiciem condições ambientais ideais para o crescimento de videiras, o que é específico para cada variedade. O termo "terroir" tem sido utilizado para especificar a originalidade de uvas e vinhos, considerando características de clima, terreno, altitude, tipo de solo, intervenção do homem, etc. Em países do velho mundo, regiões clássicas produtoras de vinhos, o "terroir" é considerado sinônimo de qualidade. Porém, verificar a influência de fatores isolados sobre um terroir é difícil, o que torna complicada a avaliação da exata influência do terroir sobre a qualidade da uva e do vinho.

O clima de uma região pode ser classificado em três diferentes formas: a) macroclima, ou clima regional, que corresponde ao clima médio ocorrente num território relativamente vasto, exigindo, para sua caracterização, de dados de um conjunto de postos meteorológicos; b) mesoclima, ou clima local, que corresponde a uma situação particular do macroclima. Normalmente é possível caracterizar um mesoclima através dos dados de uma estação meteorológica, permitindo avaliar as possibilidades da cultura da uva. A superfície abrangida por um mesoclima trata-se normalmente de áreas relativamente pequenas podendo fazer referência a situações como declividade ou altitude, por exemplo; c) microclima, que corresponde às condições climáticas de uma superfície realmente pequena (microclima natural - superfícies de 10 m a 100 m e microclima da planta - na própria videira).

O Brasil sofre forte influência do oceano Atlântico, o que confere efeito sobre o clima de certas regiões vitivinícolas. Contudo, algumas destas regiões, devido a posição geográfica distante do oceano, sofrem o chamado efeito da "continentalidade", como por exemplo, a região do município de Água Doce, em Santa Catarina, onde a

tipicidade de climas continentais, confere um efeito sobre as amplitudes térmicas anuais, que não são consideradas elevadas.

Tradicional na produção de vinhos populares, o Estado Santa Catarina vêm nos últimos anos investindo em novas tecnologias para elaboração de vinhos finos. Desde o ano de 2000, têm-se verificado a instalação de vinhedos de variedades *V. vinifera*, com destaque para a variedade Cabernet Sauvignon. Cabe destacar o município de São Joaquim, situado no Planalto Sul Catarinense, que possui 85 % da área destinada à viticultura ocupada com o cultivo de uvas de Cabernet Sauvignon.

As diferenças de clima existentes entre as diferentes regiões vitivinícolas de Santa Catarina ocorrem devido à orografia e influência do mar e/ou da continentalidade. O cultivo da uva em regiões tão diferentes interfere fortemente na sua composição e na composição do vinho produzido. Os efeitos da altitude do vinhedo têm sido publicados ao nível de concentração de proantocianidinas e antocianinas em vinhos e de monoterpenos e norisoprenóides em uvas. Contudo, tais estudos utilizam apenas dois níveis de altitude e somente um destes correlaciona esta característica com o clima local (ver Capítulo 5, seção de introdução). Assim, a real influência da altitude, bem como, do clima característico de cada vinhedo, sobre a composição aromática de vinhos Cabernet Sauvignon não é conhecida, sendo este o tema principal deste trabalho de tese.

No contexto de competitividade no mercado de vinhos, os compostos voláteis assumem um importante papel na qualidade geral do produto final. Estes compostos são divididos em três classes: 1) compostos aromáticos primários, são aqueles derivados da uva (ex.: 2-metoxi-3-isobutil-pirazina, iononas, damascenona, etc.). Estes podem ser considerados como uma 'impressão digital' ou a 'assinatura' de um vinho. 2) Compostos aromáticos secundários são provenientes das fermentações alcóolica e malolática do vinho e constituem uma larga gama compostos, destacando-se os compostos sulfurados leves (ponto de ebulição < 90°C) e pesados (ponto de ebulição > 90°C). 3) Compostos aromáticos terciários, que são formados durante o envelhecimento do vinho em barrica de carvalho, contribuindo com a complexidade do vinho (ex.: aroma de frutas secas).

O Capítulo 1 apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre a uva e o vinho Cabernet Sauvignon, a influência de condições ambientais no crescimento da videira, as principais classes de compostos voláteis encontrados em vinhos e técnicas de separação e caracterização de cromatografia freqüentemente utilizadas na análise de compostos voláteis.

Uma seqüência de Capítulos elaborados no formato de artigos científicos será apresentada no decorrer desta Tese. O Capítulo 2 apresenta os principais resultados de composição da uva Cabernet Sauvignon obtidos em função de dois sistemas de condução (Espaldeira e Manjedoura) de um vinhedo situado a 1160 m de altitude, em São Joaquim-SC. Características climáticas, bem como do tipo de solo do vinhedo foram descritas.

No Capítulo 3 uma abordagem sobre o desenvolvimento do ciclo fenológico da videira em cinco vinhedos (a 774, 960, 1160, 1350 e 1415 m de altitude) de diferentes locais de Santa Catarina é apresentada, bem como, as características climáticas correlacionadas com a composição da uva durante a maturação e na ocasião de colheita.

O Capítulo 4 apresenta o perfil de compostos voláteis (52 compostos) dos vinhos Cabernet Sauvignon de quatro diferentes locais do Estado de Santa Catarina, bem como, uma descrição de fatores ambientais (clima, solo, relevo, etc.) dos diferentes locais de estudo.

O Capítulo 5 relata o perfil sensorial dos vinhos provenientes de cinco diferentes locais de Santa Catarina e o efeito da altitude do vinhedo e do clima correlacionado a concentração de 2-metoxi-3-isobutil-pirazina (IBMP) e de norisoprenóides, bem como, no perfil sensorial destes vinhos.

Finalmente, no Capítulo 6 é feita uma abordagem sobre as principais zonas odorantes ativas (62 estímulos sentidos por GC-Olfatometria) nos vinhos das cinco proveniências avaliadas e a caracterização das principais zonas odorantes de dois vinhos considerados particularmente diferentes (um 'vegetal' e outro 'frutas vermelhas/geléia') depois de uma análise sensorial clássica (ADQ).

1.1 Objetivo geral

Avaliar a influência da altitude e do mesoclima correspondente, na maturação da uva Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.), safras 2005 e 2006, cultivadas em cinco diferentes regiões de Santa Catarina e determinar o perfil de compostos voláteis e sensorial dos vinhos correspondentes, nas safras 2004 e 2005.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito do microclima e do sistema de condução do vinhedo em Manjedoura e Espaldeira sobre a maturação das uvas de um vinhedo situado a 1160 m de altitude (Capítulo 2)
- ➤ Monitorar a maturação da uva Cabernet Sauvignon safras 2005 e 2006, através das análises de pH, acidez total, antocianinas totais, polifenóis totais, sólidos solúveis totais (°Brix), peso das bagas, índices de maturação (Capítulo 3).
- ➤ Correlacionar a altitude do vinhedo e o mesoclima característico com a fenologia das videiras e com a composição da uva no momento da colheita (Capítulo 3).
- ➤ Caracterizar o perfil aromático de vinhos Cabernet Sauvignon de regiões de diferentes altitudes no Estado Santa Catarina, utilizando Cromatografia em fase gasosa (CG) (CG-FID, CG-FPD, CG-MS) (Capítulo 4).
- \triangleright Caracterizar o perfil sensorial dos vinhos obtidos de diferentes altitudes, utilizando painéis sensoriais compostos por julgadores treinados e correlacionar a altitude do vinhedo e o clima de inverno e verão com compostos varietais das uvas (2-metoxi-3-isobutil-pirazina, α- e β-iononas e β-damascenona) (Capítulo 5).
- ➤ Caracterizar e identificar os compostos voláteis responsáveis pela diferenciação dos vinhos 2004 em função do aroma, através de CG-Olfatometria (CG-O) e Análise de Freqüência de Detecção (DFA) (Capítulo 6).

CAPÍTULO 1

Revisão Bibliográfica & Principais Resultados

1 Princípios de base de práticas vitícolas visando a obtenção de vinhos finos - O efeito "terroir"

A videira, uma das culturas mais importantes do mundo é provavelmente, a planta mais difundida nas regiões dos trópicos e sub-trópicos. A uva é utilizada para a produção de vinho, uva de mesa, frutas secas ou ainda, na cosmetologia e apresenta uma produção mundial acima de três milhões de toneladas. Dados de 2004 indicam que a Índia é o maior produtor mundial de uvas *in natura*, com mais de um milhão de toneladas/ano, seguido pelo Brasil, com uma produção de pouco menos de um milhão de toneladas (Possingham, 2004).

A produção de uvas *Vitis vinifera* no Brasil vem crescendo substancialmente nos últimos anos. No Rio Grande do Sul, Estado que responde por 97 % do vinho produzido no Brasil (43 milhões 176 mil e 483 de litros em 2007), a produção de uvas *Vitis vinifera* em 2007 foi de 72 mil e 152 toneladas (Ibravin, 2007). Estimativas apontam o Vale do Rio São Francisco no Estado de Pernambuco, como a segunda maior região produtora de uvas *V. vinifera*, contribuindo com um montante de 10 mil e 200 toneladas de uvas e 6 milhões de litros de vinhos finos (branco, tinto e rosé) (Valexport, 2007). Santa Catarina contribui com aproximadamente 3% da produção nacional de vinhos, produzindo em 2007 aproximadamente 3 mil 944 toneladas de uvas *V. vinifera* e 1 milhão e 549 mil litros de vinhos finos (Acavitis, 2007).

A uva é reconhecida por sua composição rica em numerosos compostos do metabolismo secundário, entre os quais os compostos voláteis, responsáveis pelo aroma, que são desenvolvidos durante a maturação (Watson, 2003). Nesta seção será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre a influência do "terroir" na qualidade de um vinho, bem como, os principais compostos voláteis e não voláteis envolvidos na sua composição aromática. Além disso, uma abordagem sobre os principais resultados obtidos nesta tese de doutorado será tambem realizada.

A identificação de novos "terroirs" vitícolas têm recebido muita atenção de pesquisadores de países do velho e do novo mundo do vinho (velho mundo: basicamente, países da Europa e novo mundo: Austrália, Nova Zelândia, África do Sul, Estados Unidos, e países da América Latina). Um "terroir" é basicamente caracterizado por um padrão relativamente homogêneo de topografia, clima, geologia, solo, influência do homem, altitude, latitude, entre outros fatores. Pode também ser definido como: um conjunto complexo de fatores naturais que não podem ser facilmente modificados pelo

produtor e que em conjunto com várias decisões de manejo tomadas pelo homem levarão à obtenção de um produto final característico de uma determinada região (Morlat, 1989). Se um "terroir" é considerado "bom", o estilo do vinho nele produzido deve permanecer imparcialmente constante, apesar das variações sazonais de uma safra para outra (Conardie, 2006).

A viticultura direcionada para elaboração de vinhos finos demanda a utilização de cuidadosas práticas agronômicas para atingir um objetivo enológico: elaborar de vinhos de qualidade.

Na escolha do local para a implantação do vinhedo, deve-se considerar alguns fatores, destacando-se: a exposição solar (filas de plantio preferencialmente orientadas no sentido norte-sul para melhor insolação das plantas), a declividade (terrenos com declividade < do que 15 % devem ser preferidos), a possibilidade de mecanização e reservas d'água (em quantidade e qualidade) (Regina et al., 2006).

Os principais objetivos das práticas agronômicas são controlar a quantidade de uva produzida por determinada área de superfície foliar e dominar o crescimento vegetativo durante o desenvolvimento da videira. O controle do vigor vegetativo é realizado através do manejo do vinhedo, que dessa forma limita a área foliar e, controla a absorção de nutrientes e da água do solo pela planta.

A produção potencial de um vinhedo depende, sobretudo, de seu sistema de condução (Baeza et al., 2005), bem como, da densidade do vinhedo. As videiras são cultivadas em sistemas de condução específicos para facilitar o cultivo, a colheita, o controle de doenças, e para maximizar a qualidade. Devido aos efeitos fisiológicos de um sistema de condução na videira dependerem das condições específicas do meso e microclima local, é difícil extrapolar resultados de uma região de cultivo para outras áreas diferentes (Baeza et al., 2005). O vinhedo necessita de condições básicas tais como: 1) incidência de luz: as videiras necessitam de luz durante a floração a fim de proporcionar um bom desenvolvimento dos frutos; a fotossíntese nas folhas resulta na produção de açúcares e de outros compostos essenciais para o desenvolvimento de frutos de alta qualidade; 2) circulação de ar: o fluxo de ar deve ser suficiente e estável reduzindo os problemas de doenças; e 3) a condução do vinhedo deve facilitar a colheita.

A altitude é um fator limitante para a cultura da videira. Segundo Saayman, (1981), em média, a temperatura do ar na África do Sul diminui 0,3 °C para cada 100 m

de aumento na altitude, enquanto que na Europa, esta diminuição é de 0,6 °C. Isso é certamente variável conforme a latitude.

A maior parte do Estado de Santa Catarina é coberta pela vegetação da floresta Atlântica e todas as regiões produtoras de uvas ocorrem próximas destas áreas florestais, em áreas de vales ou montanhosas, do sul ao norte do Estado, entre as latitudes 26 e 28°, destacando-se as regiões do Vale do Rio do Peixe e o Planalto Sul Catarinense. Entre os cincos locais avaliados neste estudo (São Joaquim A = 1415 m; Água Doce = 1350 m; São Joaquim B = 1160 m, Bom Retiro = 960 m e Videira = 774 m), as altitudes oscilam entre 774 e 1415 m (em relação ao nível do mar) e devido à localização, ou no vale ou da montanha, os mesoclimas variam consideravelmente. As regiões situadas acima de 900 m no Estado de Santa Catarina, têm se destacado pelo cultivo de variedades Vitis vinifera. Nesses locais, as condições climáticas interferem no ciclo da videira de modo que a colheita ocorra no final de abril/início de maio (diferentes dos ciclos tradicionais que ocorrem no final de fevereiro/início de março), onde um menor índice de pluviosidade é observado. Segundo Rosier (2003) este deslocamento do ciclo vegetativo anual da videira propicia um desvio do ciclo das hexoses (glicólise via piruvato) para o ciclo das pentoses ou 'ciclo shiquímico' (via fenilalanina) durante a maturação da uva, o que favorece uma maturação completa (índice de maturação elevado, baixa acidez total, valores de ^oBrix > 20, sementes escuras no ponto de colheita, caracterizando taninos 'macios'), bem como, a concentração de compostos fenólicos nas cascas e sementes das uvas. Isso ocorre porque a formação da enzima fenilalanina-amonialiase (PAL), é intensificada pela via das pentoses, e esta enzima está intimamente ligada ao aparecimento da cor na casca das uvas. Segundo Guerra (2002), o açúcar como fonte de energia disponível, é de vital importância para o acúmulo de compostos fenólicos em uvas.

Em relação ao vigor conferido à copa da videira, é importante a escolha de um porta-enxerto que possa determinar, ao lado de outros fatores, a quantidade e a qualidade da produção (Regina et al., 2006). A Tabela 1 apresenta as principais características do porta-enxerto Paulsen 1103, utilizado nesta pesquisa.

Porta- enxerto	Resistência à seca	Tolerância ao excesso de umidade do solo	Resitência a nematóides (Meloidogyne)	Vigor	Tipo de solo
1103 P	+++	+++	+++	++ a +++	de neutro à levemente ácido

++ = média; +++ = elevada (Adaptado de Regina et al., 2006).

Um dos mais importantes aspectos do conceito de "terroir" que deve ser levado em conta é o efeito do solo sobre o caráter/estilo de um vinho. A composição química, a profundidade e a drenagem de um solo têm um efeito significativo sobre o desenvolvimento da videira e, conseqüentemente, sobre a qualidade do vinho. Segundo Conardie (1998), diferentes estilos de vinhos Sauvignon blanc puderam ser identificados quando estes foram originados de diferentes terrenos. Em alguns casos, o autor verificou a interação clima/solo, apontando que o estilo dos vinhos avaliados diferiu de uma safra para outra, em função do clima característico. Segundo Fregoni et al. (1980), solos argilosos originam vinhos com extrato seco elevado, bem coloridos, macios, com boa acidez e de conservação mais prolongada, enquanto que solos muito argilosos resultam em vinhos intensamente coloridos mas freqüentemente 'grosseiros' (excesso de taninos).

A classificação dos solos dos vinhedos utilzados nesta pesquisa, foi analisado segundo os parâmetros do Sistema de Classificação de Solos da Embrapa (1999) (Capítulo 3). Nos vinhedos de São Joaquim A e São Joaquim B, Videira e Água Doce, o material de origem do solo é o basalto, enquanto que no vinhedo de Bom Retiro o material de origem é rocha sedimentada. O solo do vinhedo de Água Doce é classificado como Latossolo Bruno Alumínico típico, apresentando textura argilosa (ou muito argilosa). O solo do vinhedo de Videira é classificado como Latossolo Vermelho Distroférrico. Nos demais vinhedos o tipo de solo é classificado como Cambissolo Húmico Alumínico. A cor dos Cambissolos varia de preto a cinza-escuro. A textura é argilo-siltosa e a estrutura é moderadamente desenvolvida. Todos os vinhedos apresentaram solos bem drenados, com consistência macia, friável, 'plástica', com alta capacidade de retenção de água e ausência de pedras. A variação topográfica e orográfica, tipos de solo e condições climáticas observadas nos diferentes locais de

estudo indicam que certamente, sub-regiões podem ser designadas para a produção de diferentes estilos de vinhos (Capítulo 3).

1.1 Influência do clima no desenvolvimento da videira

O macroclima descreve o clima de uma região, se estendendo por centenas de quilômetros e deve ser avaliado por um longo período de tempo (geralmente 30 anos ou mais), exigindo dados anuais, sazonais ou mensais de um conjunto de postos metereológicos para sua caracterização (Figura 1). É influenciado pela posição geográfica (latitude) e pela proximidade de grandes volumes d'água, que moderam o clima. O tempo pode diferir a cada ano, mas a situação climática de um longo período de tempo é relativamente estável, por exemplo, em relação a temperaturas e índice pluviométrico. O macroclima de uma região se aproxima das características mesoclimáticas dos vinhedos (Bonnardot et al., 2001).

O mesoclima, ou clima local, corresponde a uma situação particular do macroclima. Normalmente é possível caracterizar um mesoclima através dos dados de uma estação meteorológica; este descreve o clima dentro de áreas menores, que se estende a distâncias, que podem variar de menor do que um quilômetro (ex.: vinhedos) à hectares (ex.: distritos) e normalmente são dados utilizados para avaliações de períodos de tempo mais curtos. O mesoclima é influenciado por fatores topográficos de elevação (altitude), inclinação e de acordo com a proximidade de volumes d'água (Bonnardot et al., 2001).

O microclima é o clima observado dentro ou ao redor de um vinhedo (microclima natural - superfícies de 10 m a 100 m e microclima da planta - na própria videira). Este é influenciado pelo vigor de crescimento da videira bem como, por práticas culturais e de manejo do vinhedo (orientação e distanciamento das plantas, tipo de porta-enxerto, área foliar, etc.) (Carbonneau, 1984).

A videira é uma planta exigente em temperatura. O desenvolvimento vegetativo da videira não ocorre quando a temperatura mínima é inferior a 10°C. A relação tempotemperatura (aumento dos 'graus-dias'- GD) envolve a soma das temperaturas acima do mínimo exigido para o desenvolvimento da videira (10°C) durante o período vegetativo. O nível mínimo aceitável de acúmulo de GD para um determinado local é 1093 GD (°C) (Amerine e Winkler, 1944).

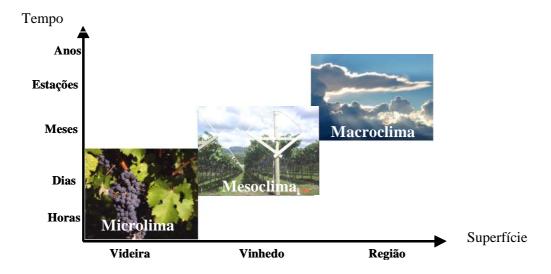


Figura 1: Representação esquemática do micro, meso e macroclima de uma região (Adaptado de Bonnardot et al., 2001).

Normalmente, a temperatura do ar diminui com a elevação do terreno e ao contrário, é mais elevada nas regiões mais baixas, tais como Videira, localizada no oeste do Estado de Santa Catarina, onde verões mais quentes ocorrem em relação às demais áreas de estudo (Capítulo 3, Figura 2). São Joaquim é o local mais frio dentre as áreas avaliadas. Os graus-dias observados nos locais de estudo variaram de aproximadamente de 1380 a 2000, desde a brotação até a colheita das uvas, dependendo da área (Capítulo 3, Figura 2). Isto caracteriza São Joaquim A (1415 m) como 'Região I' (< 1389 °C), a mais fria das cinco regiões da Escala de Winkler; Água Doce (1350 m) como 'Região II' (1390 – 1667 °C), uma região 'moderadamente fria', São Joaquim B (1160 m) e Bom Retiro (960 m) como 'Região III' (1668 - 1944 °C), uma região 'amena' em temperatura. Videira (774 m) foi classificada como 'Região IV' (1945-2222°C), considerada 'moderadamente quente' segundo a escala de Amerine e Winkler (Amerine e Winkler, 1944). Condições de temperatura similares a estas regiões são observadas em lugares conhecidos para o plantio de uvas ao redor do mundo: Região I - Vale do Rhine (Alemanha) e as regiões francesas de Champagne e da Côte d'Or; Região II -Bordeaux, França; Região III, La Valée du Rhône, França e Região IV-San Diego e San Joaquin, Califórnia (EUA). Contudo, cabe ressaltar que esta classificação somente considera a temperatura diária local e que fatores que compõe o terroir (terreno, índice pluviométrico, latitude, altitude, condições do solo, poluição, entre outros) devem ser levados em conta para avaliar a capacidade vitícola de uma região.

1.2 Fenologia

Fenologia, palavra derivada de *phaino*= aparecimento e *logos*= estudo é por definição a ciência que estuda a ocorrência de fenômenos biológicos periódicos e suas relações com o clima. De outro ponto de vista, o termo fenologia pode ser definido como o estudo da resposta de organismos vivos (vegetais/animais) às mudanças sazonais e climáticas ao ambiente em que vivem. As mudanças sazonais incluem variações na duração do tempo de incidência de luz solar, precipitação, temperatura, etc. (http://en.wikipedia.org/wiki/Phenology). Exemplos de estudos fenológicos incluem a ocorrência das datas de brotação e floração, datas de coloração e queda das folhas e o sincronismo dos ciclos anuais de diferentes espécies vegetais. O registro de eventos fenológicos pode ser uma ferramenta útil no estudo do efeito do clima sobre a fenologia das plantas.

A estimação de respostas a tais mudanças é um ponto crítico a ser considerado na avaliação da produtividade e da qualidade de uma safra, e isto se estende para diferentes vegetais. Estudos mostram que a latitude (Jonas e Geber, 1999) e a altitude (Blionis et al., 2001) podem influenciar significativamente na fenologia das plantas.

A viticultura, como qualquer outro setor da agricultura, é altamente vulnerável às mudanças climáticas. A ocorrência dos eventos fenológicos de brotação, floração, véraison (pintor) e colheita da videira podem ser calculados de acordo com as equações abaixo que evidenciam os índices de precocidade de floração (IPF), véraison (IPV) e do ciclo anual (IPCY) (Barbeau et al., 1998):

$$IPF = 100 [1 + (Fm - Fi)/Fm]$$

$$IPV = 100 [1 + (Fm - Fi)/Fm]$$

$$IPCY = IPF + 100*[(Vm - Fm) (Vi - Fi)]/(Vm-Fm)$$

Onde,

Fi = data de floração plena (a 50%), ano i

Fm = data de floração média do período considerado

Vi = data de véraison plena (a 50%), ano i

Vm = data de véraison média do período considerado

Neste trabalho, diferenças consideráveis foram observadas entre os valores médios dos índices de precocidade IPF, IPV e IPCY avaliados nas duas safras (Capítulo 3, Figura 4). Exceto para o vinhedo de Videira, todos os outros vinhedos apresentaram-

Videira, localizado na menor altitude avaliada (774 m) apresentou menor IPCY. Em contraste, o vinhedo de São Joaquim A, localizado na mais alta altitude deste estudo (1415 m), apresentou o maior IPCY. Diferenças significativas foram observadas entre a composição das uvas dos diferentes locais avaliados. Verificou-se uma alta correlação entre o índice IPCY com a altitude do vinhedo e com a temperatura média do ar destes locais, indicando que nos locais mais altos, onde o clima é mais frio, a maturação é mais tardia (Capítulo 3, Figuras 3-5).

1.3 Desenvolvimento da Videira

A relação clima-planta é complexa e difícil de ser completamente compreendida. Contudo, é bem conhecido que o desenvolvimento da videira e a composição química da uva são fortemente afetados pelo clima. A Figura 2 apresenta 8 fases do desenvolvimento da videira durante o seu ciclo vegetativo anual, as quais são consideradas importantes para a avaliação da adaptação da planta ao local de cultivo. Tais fases correspondem a alguns eventos fenológicos já bastante estudados em variedades V. vinifera.

Em relação ao repouso invernal da planta, é importante ressaltar que as primeiras temperaturas baixas induzem as gemas ao repouso. A ruptura deste período de repouso requer um longo acúmulo de horas de frio, o que faz com que os inibidores de crescimento sejam metabolizados. As gemas retomam o crescimento a partir do momento em que temperaturas quentes comecem a surgir na primavera (> 20 °C). Este aquecimento é estimulante para o desenvolvimento de alguns tecidos da planta, onde o primeiro órgão a iniciar seu crescimento é a raíz. O período invernal de 'descanso' para a planta, faz com que a videira tenha produções melhores em quantidade e qualidade, os quais são fatores dependentes da harmonia dos processos ecofisiológicos internos da planta e das condições externas criadas pelo clima e solo.

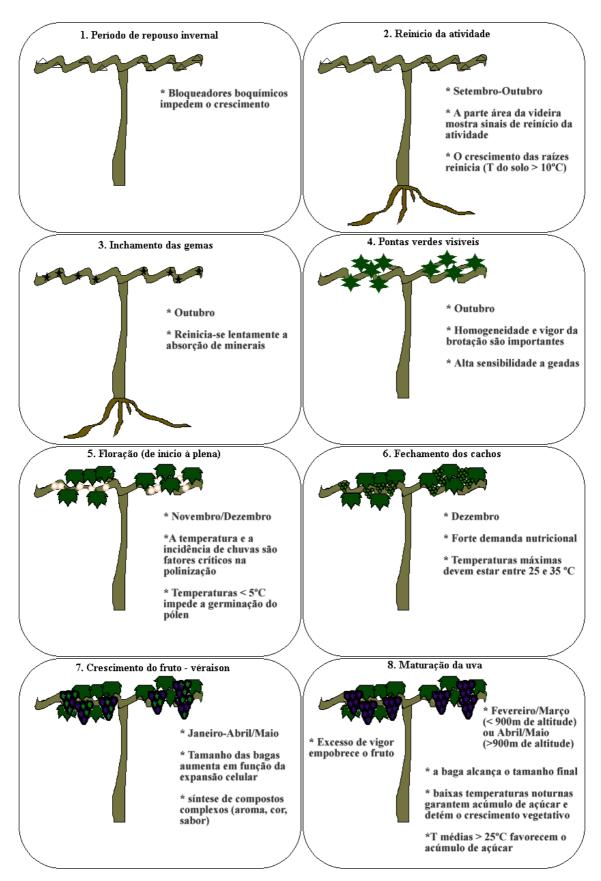


Figura 2. Diferentes estágios de desenvolvimento do ciclo vegetativo anual da videira em Santa Catarina (autor).

1.4 Desenvolvimento da uva

Um número considerável de pesquisas é realizado em função de identificar estratégias para otimizar a maturação da uva visando à colheita, incluindo estudos envolvendo irrigação (Bravdo e Hepner, 1986; Matthews e Anderson, 1987), manejo da planta (Dokoozlian e Kliewer, 1996) e época de colheita (Kliewer e Dokoozlian, 2000). Para avaliar de maneira efetiva como estas estratégias podem ser otimizadas, torna-se indispensável o entendimento do desenvolvimento da fruta. A Figura 3 apresenta uma baga de uva seccionada para identificar seu interior.

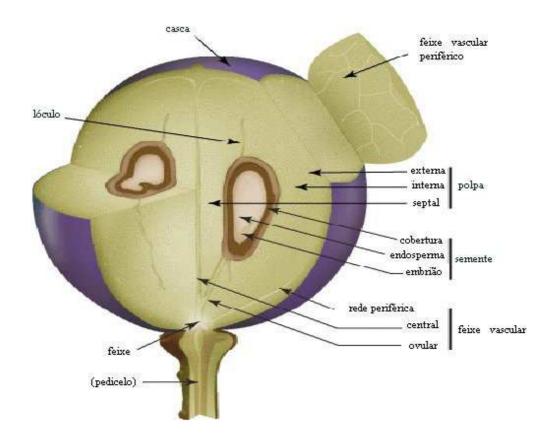


Figura 3: Estrutura de uma baga de uva madura seccionada ao longo do eixo central (Kennedy, 2002).

Pode-se observar na Figura 3, que a uva possui três tecidos majoritários: casca, polpa e sementes, sendo o volume final do vinho dependente da quantidade de polpa da Estes três tecidos variam consideravelmente em composição e extensão e contribuem diferentemente com a composição do vinho. Devido a isso, a composição de um vinho pode ser determinada simplesmente pela mudança no tamanho da baga de

uva. De maneira geral, vinhos feitos com uvas de bagas menores apresentam uma maior proporção de compostos derivados da casca e sementes da uva (Mateus et al., 2001).

A casca de uvas Vitis vinifera L. representa de 5 a 10% do peso fresco da fruta e age como uma barreira hidrofóbica contra a contaminação fúngica, além de proteger a fruta da desidratação, raios ultravioletas e injúrias físicas. Contém substâncias responsáveis pela pigmentação, sabor e aroma (Lecas e Brillouet, 1994). É na casca da uva (nos vacúolos das células hipodérmicas) que estão contidas as antocianinas, com exceção de poucos cultivares cuja polpa também é pigmentada (Fernández-López et al., 1998; Brouillard, 1982). A concentração de antocianinas de uva pode variar de 30-750 mg/100g de fruta e, como em outras plantas, varia de acordo com a variedade, estação e condições ambientais (Bridle e Timberlake, 1997). Os compostos fenólicos da casca correspondem aproximadamente a 30 % dos compostos fenólicos totais da uva (Watson, 2003).

A polpa representa cerca de 78 % do peso da fruta e é constituída primariamente de açúcares (glucose e frutose, predominantemente), ácidos orgânicos (tartárico e málico), cátions minerais (principalmente potássio), compostos nitrogenados (proteínas, amônia e aminoácidos), substâncias pécticas (polímeros de ácido galacturônico) e compostos fenólicos não-flavonóides (primariamente derivados de ácidos cinâmico e benzóico). Os compostos fenólicos da polpa representam em torno de 10 % do conteúdo total fenólico da fruta (Watson, 2003).

As sementes da uva apresentam um importante papel para a qualidade final do vinho, pois contribuem significativamente com a concentração de monômeros de flavan-3-óis e procianidinas, responsáveis pela adstringência e o amargor do vinho (Robichaud e Noble, 1990). Elas representam cerca de 4 % do peso da fruta e aproximadamente 60 % da concentração fenólica total da uva. Nas sementes também encontram-se em níveis significativos compostos nitrogenados, minerais e óleos (primariamente os ácidos oleico e linoleico) (Watson, 2003).

O desenvolvimento da baga de uva durante a maturação é caracterizado por duas sucessivas curvas sigmóides, estágio I e III respectivamente, com uma área plana entre estas (estágio II) (Coombe, 1973) (Figura 4). Durante o estágio I, o pericarpo e o número de sementes aumentam e é neste estágio que as sementes alcançam seu tamanho final. O estágio II é caracterizado por uma pequena mudança no tamanho da baga; o embrião da semente se desenvolve com um concomitante endurecimento da camada que recobre a semente. O estágio III é o segundo período de crescimento da fruta, onde ocorre o 'amadurecimento', caracterizado pelo rápido acúmulo de açúcares. O início do estágio III é caracterizado pelo amolecimento da baga e acúmulo de antocianinas (variedades tintas) (Kennedy et al., 2000). Devido à importância da maturação da uva na qualidade final do vinho, inúmeras técnicas foram desenvolvidas para o seu monitoramento.

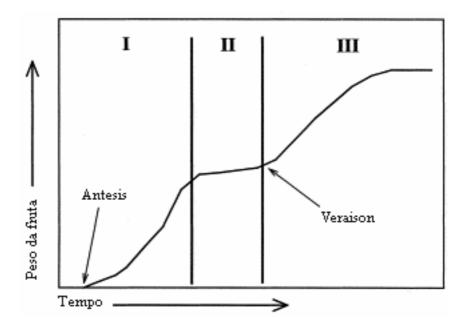


Figura 4: Desenvolvimento da baga de uva durante o amadurecimento (Coombe, 1973; Kennedy et al., 2000).

A variável mais tradicionalmente utilizada para determinar a época de colheita da uva é a concentração de sólidos solúveis totais (Amerine e Ough, 1976), que juntamente com a acidez titulável, ácido málico, frutose e glucose, caracterizam a 'maturação comercial' também conhecida por 'maturação industrial', enquanto que o monitoramento dos teores de ácido tartárico, compostos fenólicos e peso da fruta são associados à 'maturação tecnológica' (Robredo et al., 1991).

Nos extratos de sementes a concentração de taninos geralmente diminui depois da mudança de cor da uva (véraison). Há evidências de que os monômeros de flavan-3óis e procianidinas de baixo peso molecular diminuem durante o amadurecimento da uva (Romeyer et al., 1986). Kennedy et al. (2000) observaram uma diminuição drástica nos monômeros de flavan-3-óis, de 1.861 nmol/fruta para 180 nmol/baga, correspondendo à uma queda de ~ 90 % dos compostos inicialmente presentes.

Durante a maturação o tamanho da baga de uva e o conteúdo de acúcar aumentam rapidamente enquanto que a acidez diminui; o pH aumenta e há um acúmulo de cátions nos tecidos, particularmente de potássio (Watson, 2003) (Figura 5).

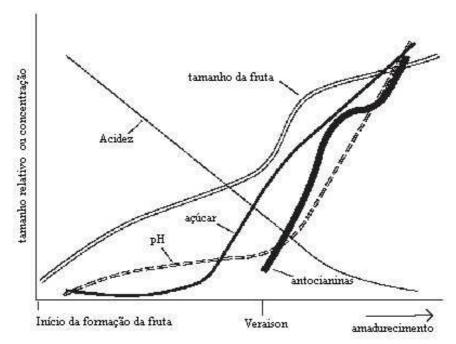


Figura 5: Mudanças físicas e químicas durante a evolução e o amadurecimento da baga de uva (Watson, 2003).

Durante a maturação os pedicelos bem como as sementes perdem seu caráter herbáceo e mudam sua coloração de esverdeada para marrom (Watson, 2003). A concentração de taninos das sementes diminui ao mesmo tempo em que o grau de polimerização dos compostos fenólicos aumenta. A diminuição do conteúdo de taninos das sementes, ao longo do processo de maturação, parece estar relacionada com reações oxidativas, uma vez que os taninos encontram-se fixados na cobertura das sementes (Kennedy et al., 2000). A Figura 6 apresenta as sementes de uvas Cabernet Sauvignon avaliadas nesta pesquisa (vinhedo a 1415 m de altitude), no início e no término da "véraison".

O ponto de colheita da uva geralmente baseia-se na concentração dos sólidos solúveis totais (°Brix) (Bevilaqua, 1995). Essa medida serve de base para o cálculo do teor alcoólico do vinho, pois cerca de 90 % dos SST são açúcares fermentáveis (Amerine e Ough, 1976). O potencial alcoólico de vinhos pode ser estimado pela multiplicação do valor de ^oBrix dos mostos de uvas tintas e brancas pelos fatores de correção de 0,55 e 0,60, respectivamente. Dessa forma, por exemplo, a concentração de

álcool em um vinho tinto produzido com um mosto de uvas com 22ºBrix será em torno de 12,1% de álcool (Watson, 2003).





Figura 6: Sementes de uvas Cabernet Sauvignon de um vinhedo situado a 1415 m de altitude em Santa Catarina, demonstrando o escurecimento da semente durante a maturação da uva. (A) = "véraison" e(B) = na ocasião da colheita.

A acidez titulável e/ou pH também são medidas usadas para definição do ponto de colheita da uva (Boulton et al., 1996). Índices de Maturação (IMs) propostos para avaliação da uva no ponto de colheita são determinados através da relação Brix/Acidez total, que deve resultar em um número ao redor de 30-32, segundo Gallander (1983) ou de 37-38, segundo Amerine et al. (1980). Contudo, quando se produzem uvas para elaboração de vinhos de qualidade, a relação acúcar/acidez total não é suficiente para assegurar se a uva foi colhida no seu ponto de máximo potencial qualitativo (da Mota et al., 2006). Devido a algumas limitações da relação ^oBrix/acidez, um índice de maturação que combina ^oBrix x pH² é proposto e deve resultar em valores situados entre 202 e 266 (Coombe et al., 1980).

Vários estudos têm avaliado o uso potencial de compostos do metabolismo secundário da uva, associados ao seu caráter varietal durante a maturação. Um aumento na concentração de polifenóis totais é associado à evolução da maturação. González-SanJose et al. (1991) avaliaram, através da Análise de Componentes Principais (ACP), vários índices durante a maturação de uvas V. vinifera e concluíram que a concentração de fenóis totais é um fator chave na determinação da maturação da fruta. A concentração de antocianinas também é associada ao grau de maturação da uva (Gonzalez-SanJose et al., 1990). Entretanto, efeitos drásticos de condições ambientais e

1.5 Análise sensorial de vinhos

Avaliação sensorial é a disciplina científica usada para evocar, medir, analisar e interpretar reações ao estímulo percebido através dos sentidos (ASTM, 2005). Uma "avaliação sensorial" é categoricamente diferente de uma "apreciação" de vinhos, uma vez que a segunda não utiliza técnicas e análises estatísticas adequadas das boas práticas de uma análise sensorial (Lesschaeve, 2007).

Técnicas sensoriais são bem conhecidas e acessíveis e têm como o objetivo de caracterizar, da melhor maneira possível, as propriedades sensoriais de um vinho e o desenvolvimento de novos estilos de vinhos, de acordo com a preferência do consumidor. Contudo, somente em vinícolas que produzem vinhos em grande escala é percebida a implantação interna de programas para análise sensorial ou a contratação de serviços externos que o façam adequadamente (Lesschaeve, 2007).

A análise descritiva quantitativa (ADQ) é uma técnica de análise sensorial que proporciona uma descrição completa de todas as propriedades sensoriais de um produto, representando um dos métodos mais completos e sofisticados para a caracterização sensorial de um produto (Stone e Sidel, 1993).

Nesta pesquisa, a ADQ foi aplicada para análise sensorial dos vinhos em estudo (Falcão et al., 2007, Capítulo 5).

Na qualidade sensorial de um vinho, quatro sentidos estão envolvidos: visão, olfato, gosto e 'tato'.

Através da visão, dados relacionados com a aparência, como por exemplo turbidez, depósito no fundo da garrafa, intensidade e tonalidade da cor, etc., são avaliados.

O olfato detecta o aroma e o *bouquet* de um vinho. O aroma é um termo normalmente usado para descrever o odor de um vinho novo, fresco; os aromas secundários originados durante a fermentação - tipicamente com notas de fruta frescas em vinhos jovens. O *bouquet* é um termo mais utilizado para vinhos envelhecidos, menos frescos e mais complexos; os aromas secundários devido à maturação do vinho em barricas de carvalho e os aromas terciários se originam durante o envelhecimento do vinho (ex.: frutas secas, etc.) (Forrestal, 2000).

O aroma do vinho é devido aos compostos químicos de baixo ponto de ebulição, que, conseqüentemente, são voláteis e detectáveis pelo nariz humano. Pequenas diferenças na concentração destes compostos voláteis podem significar uma grande diferença entre um vinho e outro. Mais de 800 compostos voláteis foram identificados em vinhos; contudo, aparentemente, apenas algumas dezenas parecem contribuir ativamente com a complexidade de seu aroma (Ebeler, 2001). O aroma de um vinho é afetado por inúmeras variações que podem ocorrer durante a sua elaboração e também na viticultura. Vinhos elaborados com variedades específicas de uvas indicam seu 'caráter varietal', tipicamente com aromas que diferenciam e que evocam essa variedade (Dubourdieu et al., 2000).

O palato é um dos principais responsáveis pela percepção de características relacionadas ao sabor do vinho. Este sentido envolve atributos de doçura, acidez, amargor, salinidade, gosto 'umami' (agri-doce), entre outros. A 'sensação bucal' é relacionada ao 'corpo' à 'textura' de um vinho e são fatores influenciados pela graduação alcoólica (sensação de calor) e os taninos (sensação de secura, adstringência). Estes elementos estruturais devem estar em harmonia no vinho e por isso são avaliados em conjunto (Forrestal, 2000).

1.6 A uva e o vinho Cabernet Sauvignon

A uva Cabernet Sauvignon (Figura 7), originária de Bordeaux, França, é descrita como "a mais renomada variedade de uva para produção de vinhos finos" e é progene do cruzamento de outras duas variedades da região de Bordeaux, a Cabernet Franc e a Sauvignon blanc (Bowers e Meredith, 1997). Provavelmente este cruzamento ocorreu espontaneamente, entre videiras de vinhedos adjascentes, ou do mesmo vinhedo, pois entre o século XVII e XVIII, vinhedos mistos de variedades brancas e tintas eram comums e, nesta época, técnicas de hibridização eram ainda desconhecidas (Bowers e Meredith, 1997).

Esta variedade apresenta brotação e maturação tardia, sendo relativamente vigorosa, com ramos novos de porte ereto, de média produção e qualidade elevada para vinificação (Rizzon e Miele, 2002). Foi introduzida no Brasil em 1921, mas somente depois da década de 80 seu plantio foi incrementado no Rio Grande do Sul (Brasil, 1996). Em Santa Catarina, o plantio de uvas de variedades *Vitis vinifera* vem se

difundindo desde o ano de 2000, onde a variedade Cabernet Sauvignon é a mais cultivada.

Esta variedade é caracterizada por apresentar cacho de formato cônico (Figura 7), com pedúnculo comprido, geralmente alado, solto e de tamanho médio. A baga tem formato esférico e sua película é espessa, de coloração azul escura acentuada e com pruína abundante; a baga não se desprende facilmente da ráquis e geralmente apresenta gosto vegetal ou herbáceo acentuado. É uma variedade de *Vitis vinifera* com grande demanda para implantação de novos vinhedos e destina-se ou à elaboração de vinho tinto de guarda, o qual requer amadurecimento e envelhecimento, ou para ser consumido jovem (Rizzon e Miele, 2002).



Figura 7: Cacho e folha da uva Cabernet Sauvignon (autor).

A uva Cabernet Sauvignon também é conhecida como 'Petit Cabernet', 'Petit Vidure' ou 'Vidure' e, especificamente na Itália, como 'Uva Francese'. Esta variedade se adapta bem em diferentes climas e regiões do mundo, tais como América do Sul e do Norte, Austrália, e naturalmente, na França. As duas áreas de Bordeaux (França) que vinificam esta variedade de uva desde o início do século XVIII são as regiões do 'Médoc' e de 'Graves', sendo portanto este vinho de ocorrência relativamente recente.

No Estado do Rio Grande do Sul (Brasil), olfativamente este vinho apresenta características marcantes, majoritariamente identificadas como 'aroma herbáceo', destacando-se a nota de pimentão verde, típica desta variedade devido à presença de substâncias voláteis do grupo das pirazinas. Com menor freqüência, identifica-se a nota de canela. Este vinho torna-se macio e suave depois de certo período de envelhecimento em barricas de carvalho (Rizzon e Mielle, 2002).

Em Santa Catarina também o vinho varietal Cabernet Sauvignon apresenta fortemente a nota de "pimentão verde", devido à concentração do composto 2-metoxi-3-

isobutilpirazina (IBMP) estar geralmente acima do limiar olfativo de detecção de 15 ng/L em vinho tinto. Uma correlação significativa foi encontrada entre a altitude do vinhedo e a concentração de IBMP nos vinhos, bem como, uma correlação inversa entre temperaturas de inverno e verão dos diferentes locais de cultivo, indicando que a baixa temperatura em períodos que precedem a véraison pode influenciar significativamente a composição aromática dos vinhos (Falcão et al., 2007; Capítulo 5).

Contudo, vinhos de Cabernet Sauvignon, tradicionalmente "amadurecidos" em barricas de carvalho, podem apresentar-se maduros, suaves e ricos em taninos, com notas de baunilha e sem a nota vegetal de pimentão verde. Este aroma, em países tradicionais na produção de vinhos finos, o aroma de pimentão é considerado um "offflavor" ou defeito aromático, pois mascara o aroma de outras notas agradáveis, sobretudo as frutadas (Pineau et al., 2007). Com menos frequência, a nota de "menta" ou "eucaliptus" também é utilizada para descrever o aroma de vinhos C. Sauvignon.

1.7 Compostos voláteis e não-voláteis envolvidos no aroma de vinhos

O aroma complexo derivado de vinhos provém de muitas fontes, incluindo a uva (compostos primários), leveduras e fermentações (compostos secundários) e tratamentos pós-fermentação, tais como estocagem em barricas de carvalho e envelhecimento em garrafa (compostos terciários).

1.7.1 Compostos voláteis derivados da uva

Somente em alguns casos específicos os compostos voláteis são associados com os aromas varietais de uvas. Monoterpenos, particularmente o linalol, o geraniol e o nerol são responsáveis pelo aroma floral característico nas uvas e nos vinhos das variedades Muscat e das *V. vinifera* Gewurztraminer e Riesling (Marais, 1983). O óxido *cis*-rosa (4-metil-2-(2-metil-1-propenil)tetrahidropirano), com um odor remanescente de óleo de gerânio e de folhas da cenoura (Bauer et al., 1997), foi identificado ser um constituinte chave no aroma de vinhos Gewurtztraminer (Guth, 1997a,b). Uma parcela significativa dos terpenos (~90 %) está presente em uvas como glicosídios não-voláteis, que podem hidrolisados (enzimaticamente ou quimicamente) a formas livres durante a fermentação e envelhecimento. A concentração de monoterpenos livres em bagas de uva varia geralmente de 0 a < 1000 μg/kg (Marais, 1983).

Os aromas vegetais (característicos das variedades *V. vinifera*, Sauvignon blanc e Cabemet Sauvignon) são atribuídos geralmente ao composto 2-metoxi-3-isobutilpirazina (IBMP). A concentração de IBMP em vinhos é, geralmente, < 40 ng/L; contudo estas concentrações estão geralmente bem acima do limite de detecção olfativo de 10-16 ng/L determinado em vinhos tintos (Roujou de Boubée, 2000). Climas mais frios ou níveis baixos de exposição solar no vinhedo durante a maturação da uva contribuem com níveis elevados de IBMP em uvas, tendo por resultado o aroma vegetal nas uvas, que persiste nos respectivos vinhos (Falcão et al., 2007; Capítulo 5).

Em contraste aos vinhos intensamente aromáticos como Muscat e de uvas florais, as variedades Cabernet Sauvignon contêm precursores glicosídicos de componentes C_{13} -norisoprenóides, que são fontes importantes de aromas varietais nos vinhos (Williams et al., 1992). Norisoprenóides são geralmente encontrados como os compostos do metabolismo secundário, que se originam da oxidação enzimática de carotenóides (Naiker, 2001). Os isômeros α - e β -iononas possuem limiares de detecção olfativa em vinhos de 90 (Kotseridis et al., 1999) e 400 ng/L (Fazzalari et al., 1978), respectivamente. A α -ionona é descrita por aromas múltiplos, incluindo violeta, floral, e frutado, enquanto a β -ionona é frequentemente descrita em vinhos como a "fruta seca" e "amora". A presença de ambos os isômeros é desejada em vinhos, pois conferem aromas agradáveis.

A β-damascenona é um composto volátil particularmente interessante, uma vez que possui precursores múltiplos, envolvendo diferentes moléculas conjugadas hidrolisáveis e polióis (Winterhalter et al., 1990a,b, Naiker, 2001). Esta molécula foi isolado de óleo de rosas Búlgaras por Demole et al. (1970) e de uvas e vinhos por Schreier et al. (1974). Ela pode, ser originada, por exemplo, por catálise ácida, pela conversão de megastigma-6,7-dieno-3,5,9-triol e de megastigma-5-eno-7-ino-3,9-diol, derivados de transformações enzimáticas do carotenóide luteína (Sefton et al., 1990). Exibe um aroma complexo, que, dependendo de sua concentração e da composição do vinho, é remanescente de flores tropicais e frutas (Naiker, 2001). Em CG-Olfatometria é freqüentemente descrita como "maçã" (Ferreira et al., 2002) ou "compota de maçã" (Falcão et al., 2008; Capítulo 6). O limiar de detecção olfativa da β-damascenona em vinho tinto foi recentemente encontrado estar entre 4 e 7 μg/L (Pineau et al., 2007). Estudos mostram que esta interessante molécula possui um impacto muito mais indireto do que direto no aroma do vinho, atuando como um "intensificador" de aromas frutados (Ferreira et al., 2002; Pineau et al., 2007) e mascarando o aroma vegetal do IBMP em

vinhos (Pineau et al., 2007; Falcão et al., 2008; Capítulo 6). A Figura 8 apresenta algumas estruturas químicas de compostos voláteis derivados da uva.

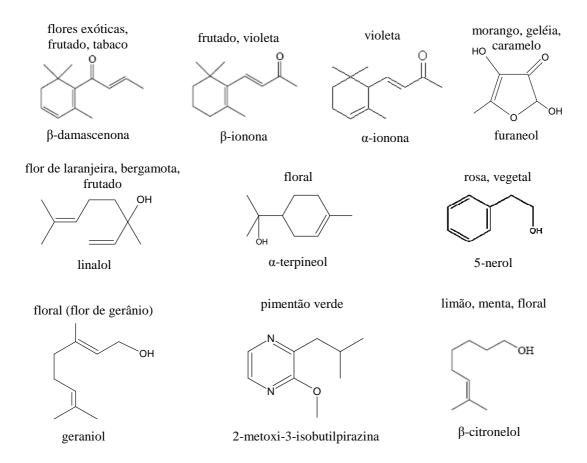


Figura 8: Compostos voláteis primários de ocorrência frequente e as respectivas notas aromáticas conferidas em vinhos (autor).

1.7.2 Compostos voláteis derivados da fermentação do vinho

Quantitativamente, os compostos voláteis formados durante a fermentação representam os componentes mais importantes do aroma de vinhos jovens. Contudo, em muitos casos, suas concentrações estão ainda bem abaixo do limiar olfativo de detecção do olfato humano, tendo assim pouco impacto no aroma final do vinho. Além disso, compostos similares estão presentes em todas as bebidas fermentadas, o que supõe que estes são improváveis contribuintes à diferenciação de vinhos.

O etanol é o constituinte majoritário do vinho. É produzido através do catabolismo das hexoses (glucose e frutose) pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*, durante a fermentação. A concentração final de etanol no vinho é dependente da concentração inicial de açúcar nas uvas, bem como, das técnicas empregadas na

vinificação. Nesta pesquisa a percentagem de etanol dosada nos vinhos variou de 12,3 a 13,6 % (Falcão et al., 2007; Capítulo 5).

Os álcoois superiores, denominados também álcoois fúseis, incluem os compostos 1-propanol, o 2-metil-l-propanol, o 2-metil-l-butanol, o 3-metil-l-butanol e o 2-feniletanol. A concentração de álcoois fúseis totais em vinhos varia de 140 a 420 mg/L (Boulton et al., 1996). À exceção do 2-metil-l-butanol e do 2-feniletanol, estes compostos ocorrem tipicamente em vinhos em concentrações abaixo de seus limiares de detecção olfativa (Étievant, 1991). Quando os níveis de álcoois fúseis são encontrados em vinhos em concentrações acima desse limiar (mg/L >300), geralmente apresentam impacto negativo no aroma (Étievant, 1991).

Os ésteres, numerosos acetatos e os ésteres etílicos de ácidos graxos, contribuem aromas frutados, característicos de vinhos. Estes ésteres são formados por leveduras a partir da acil-SCoA-SCoA, durante a fermentação. Subseqüentemente, a hidrólise ácida dos ésteres ocorre lentamente durante o envelhecimento dos vinhos. As reações de formação e de degradação de ésteres em vinhos são bem conhecidas (Boulton et al., 1996).

Após a fermentação alcoólica (preliminar), muitos vinhos submetem-se a uma fermentação microbiológica, mais conhecida fermentação como malolática (secundária). A principal consequência desta fermentação é a conversão do ácido málico em ácido lático, o que resulta em uma diminuição da acidez do vinho (Amerine e Ough, 1976). Os vinhos que se submeteram a fermentação malolática também têm frequentemente um caráter "amanteigado" característico, devido à formação do composto diacetil (2,3-butanediona) (Boulton et al., 1996). Os níveis de diacetil em bebidas alcoólicas são geralmente < 4 mg/L e o seu limiar de detecção olfativa têm sido relatado estar entre 0,2 -2,8 mg/L, dependendo do tipo de vinho (Amerine e Ough, 1976; Sponholz, 1994).

A Figura 9 apresenta algumas estruturas químicas de alguns compostos voláteis secundários de ocorrência freqüente em vinhos e suas respectivas notas aromáticas.

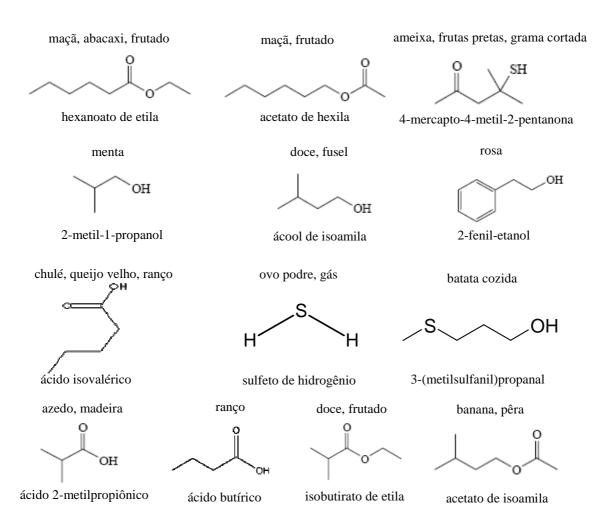


Figura 9: Compostos voláteis secundários de ocorrência frequente e as respectivas notas aromáticas conferidas em vinhos (autor).

1.7.3 Compostos voláteis derivados do envelhecimento do vinho

Durante a fermentação e o armazenamento em barricas de carvalho, diversos compostos de aroma são transferidos ao vinho. Um dos compostos mais importantes é a β-metil-y-octalactona (Guth, 1998), mais conhecida "Whiskey-lactona". Há dois isômeros de lactona de carvalho. Ambos os isômeros têm a mesma descrição de aromas "amadeirado", "carvalho", "baunilha" ou "côco"; entretanto, o limiar de detecção olfativa para o isômero *cis* é de 92 μg/L, e para o isômero *trans* esse limiar é de 460 μg/L (Waterhouse e Towey, 1994). Waterhouse e Towey (1994) propuseram que a relação de isômeros *cis* x *trans* destas lactonas de carvalho pode ser usada para diferenciação de vinhos fermentados em barricas de carvalho Americano ou de carvalho Francês.

O 4,5-dimetil-3-hidroxi-2(5H)-furanona ou 'sotolon' é um composto aromático bem conhecido, caracterizado pela nota de "curry/especiarias" que é encontrado em diversos alimentos incluindo 'vinhos botritisados' e fortificados (vinhos "sherry", que recebem aguardente vínica). Este composto foi identificado pela primeira vez em saquê envelhecido e vinhos sherry de Jura ("vins jaunes" = "vinhos amarelos", DOC França) (Takahashi et al., 1976). Somente mais tarde foi demonstrado que este é o compostochave do aroma "amêndoa-doce", típico de vinhos sherry oxidados, apresentando um limiar de detecção de 15 μg/L (Martin et al., 1992).

1.7.4 Compostos voláteis responsáveis por defeitos organolépticos em vinhos ("off-flavors")

A produção de vinhos de qualidade requer a atenção às possíveis fontes de contaminação química ou microbiológica durante a maturação das uvas, bem como, durante a vinificação e o envelhecimento do vinho. Entre tais defeitos, os odores de "bolor" e "terra" são particularmente prejudiciais. Estes odores podem ser devido da contaminação do mosto ou do vinho durante o processamento na vinícola ou na garrafa (Darriet et al., 2000). A rolha de cortiça, por exemplo, pode ser uma importante fonte de "off-flavors". O aroma de "bolor", "terra", ou "mofado" que pode provir da rolha é associado ao composto 2,4,6-tricloranisol (TCA). O TCA possui um limiar de detecção olfativa no vinho de aproximadamente ~5 ng/L (Taylor et al., 2000). O 2,3,4,6-tetracloroanisol também responsável por notas descritas como "bolor" e pode se originar na atmosfera das adegas onde os estrados ou pilares de madeira foram tratados com inseticidas que contêm policlorofenóis em sua formulação (Chatonnet et al., 1994).

O aroma de "terra-molhada" em vinhos pode também ser atribuído a outros compostos voláteis, entre eles a geosmina (*trans*-1,10-dimetil-*trans*-9-decalol), que possui um limiar de detecção olfativa de 60-65 ng/L em vinhos brancos e de 80-90 ng/L em vinhos tintos (Darriet et al., 2000). A geosmina pode ser produzida por diversas espécies de microrganismos, incluindo bactérias de actinomicetes (sp *streptomices*.), algas azuis (Darriet et al., 2000), bem como, os fungos *Penicilium expansum* e *Botrytis cinerea* (Garcia et al., 2006).

Qualquer composto aromático pode ser considerado indesejável quando presente em concentrações muito elevadas. Por exemplo, o furaneol (2,5-dimetil-4-hidroxi-2,3-dihidro-3-furanona), que foi durante muito tempo associado somente a uvas de

variedades não *V. vinifera* (Ex.: *V. labrusca*), pode ser encontrado nestas uvas em quantidades superiores a 1 mg/L e nesta concentração produz um aroma desagradável de frutas vermelhas (Rapp et al., 1980). Contudo, sua ocorrência em uvas *Vitis vinifera* tem sido também relatada (Guth, 1997a,b; Kotseridis et al., 2000) sendo este composto volátil caracterizado pelas notas de "geléia" ou "caramelo" por CG-olfatometria (Falcão et al., 2008; Capítulo 6).

Outro "off-flavor" associado à variedades não *V. vinifera* é o aroma "foxado", que incluem os compostos antranilato de metila e o 2-aminoacetofenona (Shure e Acree, 1994). Compostos que contem enxofre, incluindo o gás sulfeto de hidrogênio (aroma de ovo podre), etilmercaptano (aroma de cebola) e o dietil-di-sulfeto (aroma de ranço, reduzido) são formados durante a fermentação e podem estar presentes em concentrações que prejudicam o aroma de um vinho. Deficiências em nutrientes durante a fermentação e níveis elevados de enxofre nas uvas, por exemplo, são fatores associados com a formação de H₂S (Boulton et al., 1996).

Off-flavors descritos como "estábulo", "cavalo", e "couro molhado" são associados freqüentemente aos fenóis voláteis 4-etil-fenol e o 4-etilguaïacol (vinhos "phénolés") devido à contaminação das barricas de carvalho com as leveduras *Brettanomyces* e *Dekkera* (Boulton et al., 1996). Embora seja associado com a deterioração por Brettanomyces, o "Aroma Brett" não foi, até hoje, caracterizado completamente.

1.7.5 Compostos não-voláteis envolvidos no aroma do vinho

Os ácidos orgânicos contribuem com a acidez e com as "sensações táteis" do vinho. O principal ácido encontrado em vinhos é o ácido tartárico, que ocorre em concentrações de 0,5-5 g/L (Amerine e Ough, 1976). Outros ácidos orgânicos presentes são os ácidos málico, cítrico, fumárico, succínico, pirúvico, α-cetoglutárico, lático e acético. As medidas de acidez titulável, pH, e acidez volátil são as análises mais comuns para avaliar a presença de ácidos orgânicos em uvas e vinhos (Amerine e Ough, 1976). Os açúcares contribuem a "doçura" e com o "corpo" (volume na boca) dos vinhos. A glicose e a frutose são os principais açúcares presentes nas uvas e são utilizados pelas leveduras durante a fermentação para produzir o etanol. Os níveis de açúcar em vinhos são variáveis e dependem do estilo do vinho, mas são geralmente < 0,5 g/100 mL para vinhos de mesa (Boulton et al., 1996). Os polifenóis contribuem ao gosto amargo e à

sensação de adstringência dos vinhos. Os polifenóis monoméricos, tais como a catequina, são considerados ser mais amargos do que adstringentes, enquanto os taninos poliméricos são altamente adstringentes (Robichaud e Noble, 1990). As antocianinas contribuem com cor a vermelha das uvas e dos vinhos jovens. As concentrações de polifenóis nos vinhos podem ser completamente variáveis dependendo da variedade da uva e das circunstâncias de processamento. Os polifenóis estão concentrados nas epidermes e nas sementes das uvas (Kennedy et al., 2000; Kennedy, 2002).

1.8 Análises cromatográficas realizadas para caracterização de compostos voláteis em vinhos

1.8.1 Cromatografia em fase gasosa

A cromatografia é um método físico de separação em que os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases, uma das quais é estacionária e a outra é móvel. Esta técnica é resultado de processos repetidos de adsorção e dessorção durante o movimento dos componentes da amostra ao longo da fase estacionária. A distinção entre os principais métodos cromatográficos ocorre em termos das propriedades físico-químicas da fase móvel. Na cromatografia em fase gasosa (CG), a fase móvel é um gás inerte, normalmente nitrogênio, hélio ou hidrogênio. Diferentes detectores de ionização podem ser acoplados à CG e suas características (sensibilidade, quantidade mínima detectável, linearidade e seletividade) diferem significativamente (Rouessac e Rouessac, 2004).

Princípio de funcionamento de diferentes detectores acoplados à cromatografia em fase gasosa

A razão para se usar mais do que um tipo de detector acoplado à cromatografia em fase gasosa é obter uma detecção mais seletiva e/ou altamente sensível de compostos específicos. Certos detectores são universais, sensíveis a praticamente todos os compostos eluídos; outros são mais sensíveis a um tipo particular de moléculas (Rouessac e Rouessac, 2004).

Detector ionização de chama (FID)

É considerado um detector universal para compostos orgânicos e de excelência para a cromatografia em fase gasosa (Rouessac e Rouessac, 2004). O arranjo interno de um detector de ionização de chama (FID) é mostrado na Figura 10. O gás de arraste entra no detector e é misturado com o gás de combustão do hidrogênio e com o gás opcional. Esta mistura é então combinada com o ar e queimada. Uma tensão de polaridade negativa é aplicada entre a ponta do jato de chama e o eletrodo; enquanto os elétrons são formados, são também acelerados através do campo elétrico e emitidos a um eletrômetro.

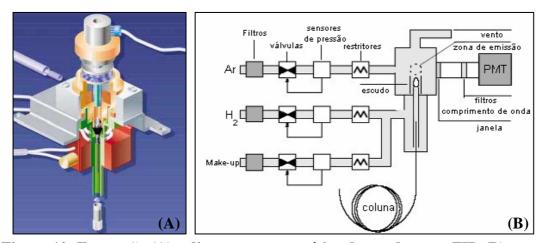


Figura 10: Ilustração (A) e diagrama esquemático de um detector FID (B).

O detector FID emprega o hidrogênio como o gás de combustão que é misturado com o eluente da coluna (hélio, nitrogênio ou o outro gás apropriado) e queimado em uma pequena chama situado dentro de um eletrodo cilíndrico. Um potencial de ação de aproximadamente 100 volts é aplicado entre a chama e o eletrodo. Quando um soluto que contenha carbono é queimado, os pares de elétrons/íons que são formados são coletados pela chama e pelo eletrodo. Uma corrente amplificada alimenta o conversor de um sistema de aquisição de dados em um computador. Durante a queima da amostra, fragmentos oxidados ou parcialmente oxidados são formados para gerar elétrons por emissão termo-iônica. Cromatogramas CG-FID para uma série de compostos voláteis do vinho analisados neste trabalho podem ser visualizados no Anexo III (A, B).

Detector fotométrico de chama (FPD)

A função de determinação de compostos que contêm enxofre ou fósforo em suas moléculas é designada ao detector fotométrico de chama (FPD). Este dispositivo usa reações de quimio-luminescência (Equação 1) destes compostos em uma chama de hidrogênio/ar como fonte de informação analítica, a qual é específica para substâncias que contêm estes dois tipos dos átomos.

$$CH_3 - S - CH_3 + F_2$$
 produtos + hv (luz) (Equação 1)

O princípio de funcionamento do detector FPD baseia-se na geração de um sinal elétrico a partir da emissão de átomos de enxofre ou fósforo durante a combustão. A organização de um detector FPD é mais ou menos similar a um detector FID. Contudo, no detector FPD, filtros para compostos de enxofre (a 393 nm) e fosforados (a 525 nm) devem ser colocados frente à PMT para que somente as emissões de enxofre ou de fósforo sejam detectadas. O detector FPD é equipado com o duas PMTs que permitem a detecção simultânea do enxofre e do fósforo. Cromatogramas CG-FPD de compostos sulfurados leves e pesados determinados nos vinhos deste trabalho podem ser visualizados no Anexo III (C, D).

Espectroscopia de massa (MS)

Misturas orgânicas com compostos voláteis são separados por cromatografia em fase gasosa através de uma coluna capilar, onde vários compostos desta mistura são levados a uma fonte de íons por um gás de arraste (hélio) para obter o seu espectro de massa, que em conjunto com o índices de retenção dos gases são dados suficientes para elucidar a estrutura de compostos com grupos funcionais e de baixo peso molecular (Belitz e Grosch, 1997).

Princípio físico: uma partícula carregada que passa através de um campo magnético é deflectada ao longo de um caminho circular em um raio que seja proporcional à relação da massa e da carga. Várias formas de ionização da amostra podem ser utilizadas, tais como impacto de elétrons (EI), ionização química (CI) bombardeamento rápido de elétrons (FAB). A comparação do espectro da amostra injetada, com espectros de referências de uma biblioteca (compostos conhecidos),

Na presente pesquisa, a espectroscopia de massa foi acoplada ao eluente de um cromatógrafo a gás (CG-MS) (ver alguns cromatogramas CG-MS no Anexo III, E-H) (Figura 11).

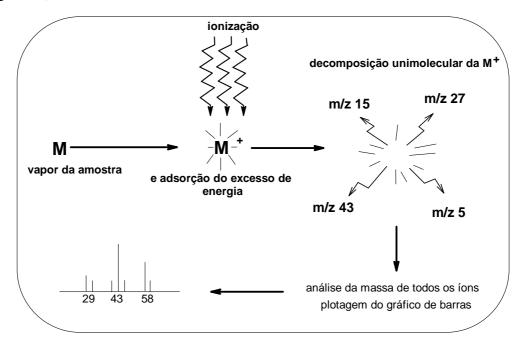


Figura 11: Esquema de funcionamento de um espectrômetro de massa.

Nesta forma clássica de ionização, um feixe de alta energia de elétrons é usado para deslocar um elétron da molécula orgânica e formar um radical cátion (M⁺) conhecido como o 'íon molecular'. As moléculas colidem com elétrons de alta energia (tipicamente 70 eV), produzidos por um filamento incandescente. Utilizou-se o modo de ionização de amostra de 'impacto de elétrons' (Figura 12).

A formação de íons ocorre quando a energia transferida excede a energia de ionização da amostra. O conjunto de íons é então focalizado em um feixe e acelerado em um campo magnético e então, deflectado ao longo de trajetos circulares de acordo com a massa dos íons. Ajustando o campo magnético, os íons podem ser focalizados no detector e então gravados (Rouessac e Rouessac, 2004). No exemplo apresentado na Figura 12, 20 eV são transferidos a uma molécula (amostra) que segue sua colisão com um elétron de 70 eV.

Figura 12: Exemplificação da formação de íons pelo modo de ionização de impacto de eltétrons (EI). (Disponível em: http://www.chem.ox.ac.uk/spectroscopy/mass-spec/Lecture/oxlectureFI.html).

Uma vez que a energia de ionização da maioria de moléculas orgânicas é da ordem de 15 eV, um elétron é expelido para produzir um radical cátion M⁺ com 5 eV de energia de excesso. O íon molecular formado possui energia suficiente para causar a fragmentação. Os fragmentos podem ser quebrados como radicais - produzindo íons de elétrons uniformes (Figura 12), ou como moléculas neutras — perpetuando a natureza singular do elétron de íon molecular. O espectrômetro de massa é capaz de detectar somente íons; moléculas e radicais neutros não aparecem no espectro.

Olfatometria

A identificação e a classificação de compostos odorantes ativos em uma determinada amostra podem ser realizadas utilizando ambos os métodos de olfato humano em conjunto com medidas instrumentais. A cromatografia em fase gasosa – olfatometria (CG-O), também conhecida como *sniffing*, quantifica o impacto de compostos odorantes em alimentos usando o nariz humano como um detector.

O nariz humano é, geralmente, mais sensível do que qualquer detector instrumental e a olfatometria é considerada uma ferramenta poderosa para a medida de qualquer composto odorífero (Pollien et al., 1997).

Os métodos de GC-O desenvolvidos até hoje podem ser classificados em três categorias: métodos de diluição, métodos de intensidade e métodos de freqüência de detecção. Devido à variabilidade da sensibilidade do olfato humano, métodos que utilizam diferentes avaliadores são requeridos para a confiabilidade do resultado, onde princípios psico-físicos necessitam ser aplicados para interpretação dos dados.

Nesta pesquisa optou-se por utilizar o método de Análise de Freqüência de detecção (AFD), que tem como base o conceito de que o número relativo de indivíduos que detectam um odor em um determinado tempo de retenção durante uma corrida cromatográfica, reflete a importância relativa deste composto (Pollien et al., 1997). Em contraste aos métodos de diluição, a AFD envolve somente um nível de concentração do extrato inicial (amostra) e ao invés de réplicas múltiplas usando o mesmo extrato para poucos julgadores, de 6 a 10 indivíduos treinados são requeridos para detectar os odores eluentes da coluna cromatográfica. Fatores como desatenção e anosmia específica são minimizados sobre o olfatograma final, utilizando um grupo de indivíduos. Sessenta e dois sinais olfatométricos foram verificados nos vinhos avaliados nesta pesquisa durante uma corrida cromatográfica (~ 54 minutos). Dentro da zona cromatográfica escolhida para AFD (25 minutos), nove zonas aromáticas importantes foram identificadas por GC-MS, pelo tempo de retenção dos compostos e pelo odor carcacterístico: ácido acético, ácido butírico, ácido isovalérico, 2-feniletanol, metional, IBMP, β-damascenona, βionona e furaneol. Em geral, na safra 2004 o furaneol foi identificado como composto aromático responsável pelas notas de frutas vermelhas/geléia/caramelo e sua concentração nos vinhos de Bom Retiro (252 µg/L) foi significativamente maior do que nos vinhos de São Joaquim A (112 µg/L). Em contraste, o IBMP, associado à características aromáticas vegetais de pimentão verde, esteve presente em concentração bem superior nos vinhos de São Joaquim A (0.040 µg/L) em relação aos vinhos de Bom Retiro (0,018 μg/L). Nas duas amostras de vinhos, a β-damascenona esteve presente em concentrações bem acima do seu limiar olfativo de detecção, o que beneficiou as notas aromáticas frutadas e mascarou o odor vegetal dos vinhos de Bom Retiro (Falcão et al., 2008, Capítulo 6).

2 Referências Bibliográficas

ACAVITIS. Associação Catarinense dos produtores de vinhos finos de altitude, 2007, Disponível em: http://www.acavitis.com.br (dados não publicados).

AMERINE, M. A.; BERG, H. W.; KUNKEE, R. E.; OUGH, C. S.; SINGLETON, A. D.; WEBB, S. **The Technology of Wine Making**, 4th ed., AVI Publishing Company, Inc., Westport, Conn., 1980. 794 p.

AMERINE, M.A.; OUGH, C.S. **Analisis de vinos y mostos**. Zaragoza: Acribia, 1976. 19-35p.

AMERINE, M. A., WINKLER, A. J. Composition and quality of musts and wines of California grapes. **Hilgardia**, v. 15, 493-673, 1944.

ASTM (American Society of Testing Materials). Standard Terminology Relating to Sensory Evaluation of Materials and Products. E-253-05. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2005.

BARBEAU, G.; MORLAT, R.; ASSELIN, C. Rélations entre précocité de la vigne et composition des baies de divers cépages du val de loire (France) - suite et fin. **Progrès Agrícole et Viticole**, v. 115, n. 5/6, p. 127-130, 1998.

BAUER, K.; GARBE, D.; SURBURG, H. Common Fragrance and Flavor Materials. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1997, 346p.

BOUTOU, S.; CHATONNET, P. Rapid headspace solid-phase microextraction/gas chromatographic/mass spectrometric assay for the quantitative determination of some of the main odorants causing off-flavours in wine. **Journal of Chromatography A**, v. 1141, p. 1–9, 2007.

BOWERS, J. E.; MEREDITH, C. P. The parentage of a classical wine grape, Cabernet Sauvignon. **Nature Genetics**, v. 16, p. 84-87, 1997.

BAEZA, P.; RUIZ, C.; CUEVAS, E.; SOTÉS, V.; LISSARRAGUE, JR. Ecophysiological and agronomic response of Tempranillo grapevines to four training systems. **American Journal of Enology and Viticulture,** v. 56, p. 129-138, 2005.

BEVILAQUA, G. A. P. Avaliações físico-químicas durante a maturação de videiras cultivadas no Rio Grande do Sul, **Revista Brasileira de Agrociência**, v.1, n, 3, p.151-156, 1995.

BELITZ, H. D. GROSCH, W. **Química de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, p. 271-321, 1997.

BLIONIS, G. J.; HALLEY, J. M.; VOKOU, D. Flowering phenology of *Campanula* on Mt Olympos, Greece. **Ecography**, v. 24, p. 696–706, 2001.

BONNARDOT, V.M.F.; CAREY, V.A.; PLANCHON, O., CAUTENET, S. Sea breeze mechanism and observations of its effects in the Stellenbosch wine producing area. Wynboer 147, 10-14, 2001.

BOULTON, R. B.; SINGLETON V. L.; BISSON, L. F.; KUNKEE, R. E. **Principles and Practices of Winemaking**. Chapman and Hall: New York, 1996. 604 p.

- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Delegacia Federal da Agricultura do Estado do Rio Grande do Sul. **Cadastro Vitícola do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, RS: SDR-DENACOOP/EMBRAPA-CNPUV/EMATER-RS/FECOVINHO, 1996. 43p.
- BRAVDO, B.; HEPNER, Y. Water management and the effect on fruit quality in grapevines. **Proceedings of the 6th Australian Wine Industry Technical Conference**, p. 1986. 150-158p.
- BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours-selected aspects. **Food Chemistry**, v. 58, n.1-2, p. 103-109, 1997.
- BROUILLARD, R. **Anthocyanins as food colors.** In: MARKAKIS, P. New York: Academic Press, 1982.
- CARBONNEAU, A. 1984. Place du microclimat de la partie aérienne parmi les facteurs déterminant les productions viticoles. **Bulletin de l'O.I.V.**, 473-477.
- CHATONNET, P.; GUIMBERTEAU, G.; DUBOURDIEU, D.; BOIDRON, J. N. Nature et Origine des odeurs de "moisi" dans les caves. Incidence sur la contamination des vins (Nature and origin of musty odors in wineries. Incidence on wine contamination). **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**,v. 28, p. 131-151, 1994.
- CONARDIE, W. J. The effect of soil and climate on the character of Sauvignon blanc wine. In: Proceedings of SASEV Congress, 1998, Cape Town, South Africa. COOMBE, B. G. The regulation of set and development of the grape berry, **Acta Horticulturae**, v. 34, p. 261-273, 1973.
- COOMBE, B. G.; DUNDON, R. J.; SHORT, A. W. S. Indices of sugar acidity as ripeness criteria for winegrapes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 31, p. 495 502, 1980.
- DAGAN, L.; SCHNEIDER, R.; LEPOUTREM J. P.; BAUMES, R. Stability of sotolon in acidic and basic aqueous solutions: Application to the synthesis of a deuterated analogue for its quantitative determination in wine, **Analytica Chimica Acta**, v. 563, p. 365-374, 2006.
- DA MOTA, R. V.; REGINA, M. de A.; AMORIN, D. A. de; FÁVERO, A. C. Fatores que afetam a maturação e a qualidade da uva para vinificação. **Informe Agropecuário**, v. 27, p. 56-64, 2006.
- DARRIET, P.; PONS, M.; LAMY, S.; DUBOURDIEU, D. Identification and Quantification of Geosmin, an Earthy Odorant Contaminating Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 4835-4838, 2000.
- DOKOOZLIAN, N. K.; KLIEWER, W. M. Influence of light on grape berry growth and development varies during fruit development. **Journal of American Society of Horticultural Science**, v. 121, p. 869-874, 1996.

- DUBOURDIEU, D.; TOMINAGA, T.; MASNEUF, I.; PEYROT DE GACHONS, C.; MURAT, M. L. The role of yeasts in grape flavor development during fermentation: The example of Sauvignon blanc. **In:** Proceedings American Society of Enology and Viticulture 50th Annual Meeting, Seattle, USA (American Society of Enology and Viticulture) p. 37, 2000.
- EBELER, S. E. Analytical chemistry: unlocking the secrets of wine flavor. **Food Reviews International**, v. 17, p. 45–64, 2001.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, 412p., 1999.
- ETIÉVANT, P. X. Wine. In: **Volatile Compounds of Food and Beverages.** H. Maarse (Ed.), Marcel Dekker Inc.: New York, p. 483-546, 1991.
- FALCÃO, L. D.; DE REVEL, G.; PERELLO, M. C.; MOUTSIOU, A.; ZANUS, M. C.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. A survey of seasonal temperatures and vineyard altitude influences on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, C₁₃-norisoprenoids and the sensory profile of Brazilian Cabernet Sauvignon wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 9, p. 3605-36012, 2007.
- FALCÃO, L. D.; DE REVEL, G.; ROSIER, J. P.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Aroma impact components of Brazilian Cabernet Sauvignon wines using detection frequency analysis (GC–olfactometry). **Food Chemistry**, v. 107, p. 497-505, 2008.
- FAZZALARI, F. A. Compilation of Odor and Taste Threshold Values Data; ASTM Data Series DS 48A; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA, 1978.
- FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.A.; ALMELA, L.; MUÑOZ, J. A.; HIDALGO, V.; CARREÑO, J. Dependence between colour and individual anthocyanin content in ripening grapes. **Food Research International**, v.31, n.9, p. 667-672, 1998.
- FORRESTAL, P. **The Global Encyclopedia of Wine**. Harper Collins Publishers: Sydney, Australia, 2000. 912p.
- FREGONI, M. Nutrizione e fertilizzazione della vite. Bologna: Edagricole, 1980, 418p. In: REGINA, M. de A.; FRÁGUAS, J. C. de; ALVARENGA, A. A.; SOUZA, C. R. de; AMORIN, D. A. de; da MOTA, R. V.; FÁVERO, A. C. Implantação e manejo do vinhedo para produção de vinhos de qualidade. Informe Agropecuário, v. 27; p. 16-31, 2006.
- GALLANDER, J.F. Effect of grape maturity on the composition and quality of Ohio Vidal blanc wines. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 34, p. 139-141, 1983.
- GARCIA, C.; LA GUERCHE, S.; MOUHAMADOU, B.; FÉRANDON, C.; LABARÈRE, J.; BLANCARD, D.; DARRIET, P.; BARROSO, G. A CAPS test allowing a rapid distinction of *Penicillium expansum* among fungal species collected on grape berries, inferred from the sequence and secondary structure of the mitochondrial

- SSU-rRNA. International Journal of Food Microbiology, v. 111, p. 183-19, 2006.
- GUERRA, C. C. Maturação da uva e condução da vinificação para a elaboração de vinhos finos. **In:** Anais do Simpósio Mineiro de Viticultura e Enologia- 1. Atualizando conceitos. Caldas: Epamig-FECD., p. 170-192, 2002.
- GONZALEZ-SANJOSE, M. L.; BARRON, L. J. R.; DIEZ, C. Evolution of anthocyanins during maturation of Tempranillo grape cultivar (Vitis vinifera) using polynomial regression models. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 51, p. 337-344, 1990.
- GONZALEZ-SANJOSE, M. L.; BARRON, L. J. R.; JUNQUERA, B.; ROBREDO, M. Application of principal component analysis to ripening indices for wine grapes. **Journal of Food Composition and Analysis,** v. 4, p. 245-255, 1991.
- GUTH, H. Identification of Character Impact Odorants of Different White Wine Varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 3022-3026, 1997a.
- GUTH, H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 3027-3032, 1997b.
- GUTH, H. In: **Chemistry of Wine Flavor**; Waterhouse, A.L.; Ebeler, S.E., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1998; 39.
- IBRAVIN. Instituto Brasileiro do vinho. 2007. Disponível em: http://www.ibravin.org.br/ (dados não publicados).
- JONAS, C. S.; GEBER, M. A. Variation among populations of *Clarkia unguiculata* (Onagraceae) along altitudinal and latitudinal gradients. **American Journal of Botany**, v. 86, p. 333–343, 1999.
- KELLER, M.; HRAZDINA, G. Interaction of nitrogen availability during bloom and light intensity during veraison: II. Effects on anthocyanin and phenolic development during grape ripening. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 49, p. 341-349, 1998.
- KENNEDY, J. A.; MATTHEWS, M. A.; WATERHOUSE, A. L. Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening. **Phytochemistry**, v. 55, p. 77-85, 2000. KENNEDY, J. A. Understanding grape berry development. Practical Winery e Vineyard, p. 14-18, 2002.
- KLIEWER, W. M., DOKOOZLIAN, N. K. Leaf area/crop weight ratios of grapevines: influence on fruit composition and wine quality. **In:** Proceedings of the American Society for Enology e Viticulture, p. 285-295, 2000.
- KOTSERIDIS, Y.; BAUMES, R. L.; BERTRAND, A.; SKOUROUMOUNIS, G. K. Quantitative determination of β -ionone in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. **Journal of Chromatogrphy A**, v. 848, p. 317-325, 1999.

- LECAS, M.; BRILLOUET, J. M. Cell wall composition of grape berry skins. **Phytochemistry**, Great Britain, v. 35, n. 5, p. 1241-1243, 1994.
- LESSCHAEVE, I. Sensory evaluation of wine and commercial realities: review of current practices and perspectives. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 58, p. 252-258, 2007.
- MARAIS, J. Terpenes in the aroma of grapes and wines: a review. **South African Journal of Enology and Viticulture**, v. 4, p. 49–58, 1983.
- MARTIN, B.; ETIEVANT, P. X.; LE QUERE, J. L.; SCHLICH, P. More clues about sensory impact of sotolon in some flor sherry wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40 p. 475-478, 1992.
- MATEUS, N.; PROENÇA, S.; RIBEIRO, P.; MACHADO, J. M.; DE FREITAS, V. Grape and wine polyphenolic composition of red *Vitis vinifera* varieties concerning vineyard altitude. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 3, n. 2, p. 102-110, 2001.
- MATTHEWS, M.A.; ANDERSON, M.M. Reproductive development in grape (Vitis vinifera L.), responses to seasonal water deficits. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 40, p. 52-60, 1987.
- MORLAT, R. Le terroir viticole: contribution à l'étude de sa caractérisation et de son influence sur les vins. Application aux vignobles rouge de Moyenne Vallée de la Loire. pHD Thesis, Univeristé Victor Segalen Bordeaux 2, 289p.,Bordeaux, França.
- NAIKER, M. β-Damascenone-yielding precursor(s) from Cabernet Sauvignon grapes. **South Pacific Journal of Nature Science**, v. 19, p. 11-17, 2001.
- PINEAU, B.; BARBE, J.-C.; VAN LEEUWEN, C.; DUBORDIEU, D. Which Impact for β -damascenone on red wines aroma? **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 4103–4108, 2007.
- POLLIEN, P.; OTT, A.; MONTIGON, F.; BAUMGARTNER, M.; MUÑOZ-BOX, R.; CHAINTREAU, A. Hyphenated Headspace-Gas Chromatography-Sniffing Technique: Screening of Impact Odorants and Quantitative Aromagram Comparisons. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 2630-2637, 1997.
- OSSINGHAM, J. V. On the growing of grapevines in the tropics. **Acta Horticulturae**, v. 662, p. 39-44, 2004.
- RAPP, A.; KRIPSER, W.; ENGEL, L.; ULLEMEYER, H.; HEIMANN, W. Off-flavor compounds in the berry and wine aroma of grapevine hybrids. I. The strawberry-like flavor. **Vitis**, v.19, p. 13–23, 1980.
- REGINA, M. de A.; FRÁGUAS, J. C. de; ALVARENGA, A. A.; SOUZA, C. R. de; AMORIN, D. A. de; da MOTA, R. V.; FÁVERO, A. C. Implantação e manejo do vinhedo para produção de vinhos de qualidade. **Informe Agropecuário**, v. 27, p. 16-31, 2006.

- RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da Cv. Cabernet Sauvignon para elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 192-198, 2002.
- ROBICHAUD, J. L., NOBLE, A. C. Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 53, n. 3, p. 343-353, 1990.
- ROBREDO, L. M.; JUNQUERA, B; GONZALEZ-SAN-JOSE, M. L.; BARRON, L. J. R. Biochemical events during ripening of grape berries. **Italian Journal of Food Science**, v. 3, p. 173–180, 1991.
- ROMEYER, F. M.; MACHEIX, J. J.; SAPIS, J. C. Changes and importance of oligomeric procyanidins during maturation of grape seeds. **Pytochemistry**, v. 25, n. 1, p. 219-221, 1986.
- ROUJOU DE BOUBÉE, D.; VAN LEEUWEN, C.; DUBOURDIEU, D. Organoleptic impact of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine on red Bordeaux and Loire wines. Effect of environmental conditions on concentrations in grapes during ripening. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 48, p. 4830-4834, 2000.
- ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. Analyse Chimique. Méthodes et techniques intrumentales modernes, 6^a Edição. Dunod: Paris, 2004, 462p.
- ROSIER, J. P. Novas regiões: vinhos de altitude no sul do Brasil. **In:** Anais do X Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia. Bento Gonçalves, RS. p.137-140, 2003.
- SAAYMAN, D. Klimaat, grond, en wingerdbougebiede. In: Burger, J. and Anderson, P. C. (Eds.). **Handbook of environmental physiology of fruit crops Temperature crops**. CRC Press: Boca Raton, p. 85-133, 1981.
- SEFTON, M. A.; FRANCIS, I. L.; WILLIAMS, P. J. Volatile norisoprenoid compounds as constituents of oak woods used in wine and spirit maturation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, p. 2045- 2049, 1990.
- SHURE, K. B.; ACREE, T. E. Changes in the Odor-Active Compounds in Vitis labruscana Cv. Concord during Growth and Development. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 350-353, 1994.
- SPONHOLZ, W.-R. Wine spoilage by microorganisms. In: **Wine microbiology and biotechnology**: Switzerland:Harwood Academic Publishers, G. H. Fleet (ed.), v. 1, 1994, p. 395-420.
- STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory evaluation practices**. New York: Academic Press, 2ed., 1993. 338p.
- TAKAHASHI, R.; TADENUMA, M.; SATO, S. **Agriculture, Biology and Chemistry**, v. 40, p. 325-, 1976.
- TAYLOR, M. K.; YOUNG, T. M.; BUTZKE, C. E.; EBELER, S. E. Supercritical Fluid Extraction of 2,4,6-Trichloroanisole from Cork Stoppers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 2208-2211, 2000.

WATERHOUSE, A.L.; TOWEY, J. P. Oak lactone isomer ratio distinguishes between wines fermented in American and French oak barrels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 42, p. 1971-1974, 1994.

WATSON, B. Evaluation of winegrape maturity. In: E. W. HELLMAN (Ed). **Oregon Viticulture**, Oregon State University Press, Corvallis, Oregon, p. 235-245, 2003.

WINKLER A. J., COOK, J. A., KLIEWER, W. M.; LIDER, L.A. **General Viticulture**, 2nd ed. University of California Press: California, 1974, 710p.

WILLIAMS, P. J.; SEFTON, M. A.; FRANCIS, L. I. Glycosidic precursors of varietal grape and wine flavour. In **Flavour Precursors, Thermal and Enzymatic Conversions**; Teranishi, R., Takeoka, G. R., Günterm, M., Eds.; ACS Symposium Series 490; American Chemical Society: Washington, DC, p 74-86, 1992.

WINTERHALTER, P.; SEFTON, M. A.; WILLIAMS, P. J. Volatile C13-norisoprenoid compounds in Riesling Wine are generated from multiple precursors. **American Journal of Enology and Viticulture,** v. 41, p. 277-283, 1990a.

WINTERHALTER, P.; SEFTON, M. A.; WILLIAMS, P. J. Two-dimensional GC-DCCC analysis of the glycoconjugates of monoterpenes, norisoprenoids and shikimate-derived metabolites from Riesling wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, p. 1041-1048, 1990b.

VALEXPORT. Associação dos Produtores e Exportores de Hortifrutigranjeiros e Derivados do Vale São rancisco. Disponível em: http://www.valexport.com.br (danos não publicados).

http://en.wikipedia.org/wiki/Phenology. acesso em 5 de abril de 2007.

CAPÍTULO 2

Maturação de uvas Cabernet Sauvignon em vinhedos sob dois diferentes sistemas de condução e condições ambientais de São Joaquim-SC (Brasil) *

*Artigo submetido a Revista Ciencia e Investigatión Agrária, Revista Latinoamericana en Ciencias de la Agricultura (Santiago, Chile) (ISSN 0304-5609)

Maturação de uvas Cabernet Sauvignon em vinhedos sob dois diferentes sistemas de condução e condições ambientais de São Joaquim-SC (Brasil)

LEILA D. FALCÃO¹, EDUARDO S. CHAVES², VIVIAN BURIN¹, ELIANA F. GRIS¹, Ana Paula Falcão¹, Thays Tomazi¹, Valdir Bonin³, Marilde T. Bordignon- $LUIZ^1$

¹Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos CAL/CCA; Universidade Federal de Santa Catarina; Rod. Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, Florianópolis, SC, BRASIL. ²Departamento de Química CFM; Universidade Federal de Santa Catarina; Campus Universitário, Florianópolis, SC, BRASIL. ³Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina (EPAGRI-SC) Estação Experimental de São Joaquim-BRASIL

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito dois sistemas de condução (sistema V ou 'Manjedoura' e sistema *Vertical Shoot Positioning Trellis* – VSP ou 'Espaldeira') sobre a maturação de uvas Cabernet Sauvignon, safras 2005 e 2006, cultivadas em um vinhedo de São Joaquim, Estado de Santa Catarina, Brasil (1160m de altitude). As uvas foram amostradas durante a maturação em duas safras consecutivas (2005 e 2006), em intervalos de 10 dias. Dados climáticos foram também avaliados. Observou-se que a acidez total variou de 0,67 a 0,85 g de ácido tartárico/100 mL de mosto e o pH de 3,49 a 3,77. A acidez total do mosto das uvas no ponto de colheita foi menor na safra 2005 do que em 2006. O índice de maturação variou de 26 a 35, sendo mais elevado para bagas provenientes de plantas conduzidas no sistema VSP. São Joaquim (SC) foi classificada como a região III (1668 - 1944°C), uma região de clima "ameno", sendo a terceira região mais fria das cinco regiões da Escala de Winkler. De modo geral, o sistema VSP conferiu resultados melhores em relação à composição das bagas, o que é percebido mais claramente em 2006 devido ao índice mais baixo de chuvas; pode-se assim sugerir que o sistema VSP apresenta condições mais favoráveis à qualidade da uva.

Palavras chaves: maturação, sistemas de condução, mesoclima.

Introdução

A maturação da uva pode ser também ser definida como a idade fisiológica da uva. Durante a maturação, a sacarose é hidrolisada à glicose e frutose. O índice de açúcares aumenta durante a maturação e este é um fator frequentemente usado para definir a época de colheita da uva. De acordo com Fang e Qian (2006) a concentração de compostos aromáticos ativos na baga aumenta com a maturação da uva e o oposto ocorre em relação aos ésteres etílicos. O acúmulo dos compostos fenólicos é também frequentemente usado para determinar o ponto ótimo de colheita e estes compostos, em geral, são estritamente relacionados com os níveis de água na videira durante a maturação (Esteban et al., 2001; Ojeda et al., 2002). Geralmente, um efeito positivo sobre a composição fenólica da uva é observado quando há uma baixa disponibilidade de água. Para determinar a maturação da uva, monitoram-se os níveis de açúcar, de ácidos, pH e alguns fatores combinados (Hunter et al., 1991; Bergqvist et al., 2001). Entretanto determinar a maturação ideal da uva a fim de proporcionar vinhos de

qualidade elevada específica não é simples. A uva Cabernet Sauvignon é uma variedade bordelaise difundida em países do Novo Mundo do vinho. Muitas pesquisas importantes vêm sendo desenvolvidas nos países do Novo Mundo, tais como Estados Unidos (Nuzzo e Matthews, 2006; Crippen e Morrison, 1986), Chile (Muñoz et al., 2002), Austrália (Petrie e Clingeleffer, 2006), Nova Zelândia (Tesic et al., 2001) e África do Sul (Hunter et al., 1991) a fim de melhorar a adaptação e alcançar a qualidade máxima para produção desta variedade.

A produção potencial de um vinhedo depende, sobretudo, de seu sistema de condução (Baeza et al., 2005), bem como, do da densidade do vinhedo. A melhora do manejo do vinhedo, o sistema de condução e as práticas de poda são esforços continuamente pesquisados pelos viticultores. As videiras são cultivadas em sistemas de condução específicos para facilitar o cultivo, a colheita, o controle de doenças, bem como, para maximizar a qualidade. Devido aos efeitos fisiológicos de um sistema de condução na videira depender das condições específicas do meso e microclima local, é difícil extrapolar resultados de uma região de cultivo para outras áreas diferentes. Mesmo assim, os princípios que regulam o desempenho da videira são os mesmos para todas as cultivares (Baeza et al., 2005). O vinhedo necessita de condições básicas tais como: 1) incidência de luz: as videiras necessitam de luz, principalmente durante a floração a fim de proporcionar um bom desenvolvimento dos frutos; a fotossíntese nas folhas resulta na produção de açúcares e de outros compostos essenciais para o desenvolvimento de frutos de alta qualidade para vinificação; 2) circulação de ar: o fluxo de ar deve ser suficiente e estável reduzindo os problemas de doenças; e 3) a condução do vinhedo visa também facilitar a colheita. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito de dois sistemas de condução (sistema V ou 'Manjedoura' e sistema Vertical Shoot Positioning Trellis – VSP ou 'Espaldeira') sobre a maturação de uvas Cabernet Sauvignon, nas safras 2005 e 2006, cultivadas no município de São Joaquim, Estado de Santa Catarina, Brasil, a 1160 m de altitude.

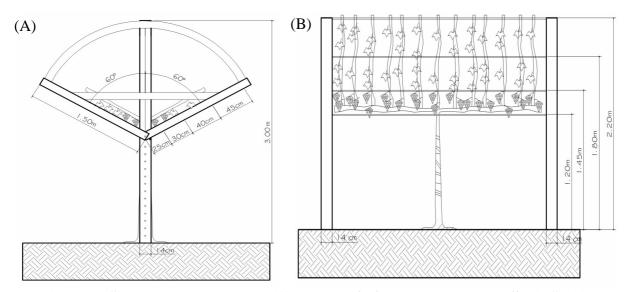


Figura 1: Sistema de condução V (A) e Vertical Shoot Positioning Trellis (VSP) (B).

Material e métodos

O experimento foi realizado em um vinhedo situado a 1160 m de altitude, na cidade de São Joaquim, Estado de Santa Catarina, Brasil (coordenadas: lat. 28°19'0" e long. 49°34′51"), seguindo um delineamento experimental inteiramente casualizado. O vinhedo avaliado apresentava cinco fileiras conduzidas em Sistema V e cinco fileiras em Sistema Vertical Shoot Positioning Trellis (VSP). O porta enxerto utilizado foi o Paulsen 1103 (V. berlandierli Planch x V. rupestris Scheele), o clone foi o R-5, o rendimento do vinhedo foi de aproximadamente 8 t/ha, e idade da videira entre 5 (2005) e 6 anos (2006). O espaçamento entre fileiras e plantas foi de 2,9 x 1,3 m e 3,2 x 1,3 m, respectivamente, para o sistema V e o sistema VSP. Trinta plantas foram marcadas aleatoriamente nas três fileiras centrais de cada sistema de condução. A maturação da uva Cabernet Sauvignon foi avaliada em função do sistema de condução durante as safras 2005 e 2006.

O relevo dominante de São Joaquim é estável e as altitudes oscilam de 1.100 a aproximadamente 1.400 m de altitude. De acordo com os parâmetros do Sistema de Classificação de Solos da Embrapa (1999), o solo do vinhedo em estudo é classificado como Cambisolo Húmico Alumínico, apresentando transição difusa entre horizontes, com ausência de gradiente textural e de cerosidade. É um solo bem drenado, com consistência macia, friável, 'plástica', apresentando alta capacidade de retenção de água e ausência de pedras. Trata-se de um solo medianamente profundo, com horizonte A do tipo húmico e transição abrupta entre horizontes. A textura é argilo-siltosa e a estrutura é moderadamente desenvolvida. A cor do solo foi avaliada em seus horizontes e

convertida em índices de cor usando a cartilha de Munsell, classificando a cor do solo de "cinza a cinza escuro" (10YR/3/2) (Munsell, 1954). Em condições naturais, este solo apresenta pouca disponibilidade de nutrientes, elevada acidez e caráter alumínico. Contudo, depois das correções, este se tornou um solo epitrófico, apresentando características que tornam possível o cultivo de videiras de variedades Vitis vinifera em São Joaquim-SC.

Dados climáticos

Dados climáticos foram obtidos de uma estação meteorológica da Epagri (Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina) localizada a 4 km do vinhedo, a 1160 m de altitude. Os dados consistiram em observações da média das temperaturas máximas, mínimas e médias diárias, amplitude térmica, graus-dias (GDD $= \sum (T_{>10^{\circ}C} - 10^{\circ}C)$) e índice de chuva (mm).

Amostragem e análises da maturação comercial das bagas

O período de amostragem iniciou na véraison (mudança de cor da baga no início da maturação), através da verificação visual de quando aproximadamente 50 % das bagas atingiram a coloração característica (coloração azul escura). Em geral, de 5 a 7 amostras foram coletadas a cada 10 dias. Dentro de cada sistema de condução, parcelas de 30 videiras distribuídas em duas fileiras centrais do vinhedo foram selecionadas em função do vigor. Um total de 240 bagas foi cuidadosamente coletado, sendo oito bagas por planta. A colheita foi realizada quando cada parcela atingiu sua maturação comercial (SST = variou entre 20-24 °Brix). O conjunto de bagas coletadas em cada vinhedo foi imediatamente contado, pesado e enviado devidamente acondicionado em caixa de isopor contendo gelo seco para as análises físico-químicas em Florianópolis. Cada amostra de 240 bagas foi dividida em 3 sub-amostras (90, 90 e 60 bagas). Uma parte da sub-amostra de 60 bagas foi mantida congelada a -20°C para análises futuras e documentação fotográfica. Para análises clássicas da maturação o mosto de 30 bagas aleatoriamente selecionadas, em triplicata (= 90 bagas). Amostras de mosto de uva foram analisadas de acordo com as metodologias recomendadas pela OIV (1990) para pH (pHmetro MP 220 Metler-Toledo, Schwerzenbach, Suíça), acidez total (AT) e sólidos solúveis totais a 25°C (SST, °Brix, Abbe refratômetro AusJena, modelo 265085).

Análises da maturação tecnológica

Extração e quantificação das antocianinas monoméricas totais

Três sub-amostras, cada uma composta por 30 bagas frescas (= 90 bagas), foram cuidadosamente selecionadas, evitando frutos danificados e as cascas foram separadas da polpa, pesadas e utilizadas para extração de antocianinas. As cascas de uvas foram então maceradas durante a noite, sob abrigo de luz e a 4,0 ± 1°C com HCl 12 N:metanol (1:99), em uma relação peso (g): volume (mL) de 1:5. Extratos de cascas foram filtrados em filtro de papel Whatman No. 1 utilizando um funil de Büchner. A quantificação das antocianinas monoméricas totais foi determinada através do método de diferença de pH, de acordo com Giusti e Wrolstad (2001), utilizando $\varepsilon = 28000$ e MM = 529 (Amerine e Ough, 1976).

Índice de polifenóis totais (IPT)

O mesmo extrato utilizado para extração de antocianinas foi utilizado para determinação do índice de polifenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu, com leituras de absorvâncias feitas a 760 nm. O conteúdo de polifenóis totais foi expresso em mg de equivalente de ácido gálico (GAE) por 100 g de cascas frescas.

Medidas de cor

Medidas de cor foram avaliadas no ponto de colheita por espectrofotometria UV-Vis utilizando o extrato metanólico acidificado elaborado para determinação de antocianinas e polifenóis. Os extratos foram diluídos 10 vezes em água destilada e o resultado multiplicado pelo fator de diluição. Um espectrofotômetro Hitachi (U2010, Tokyo, Japão) foi utilizado para leitura das absorvâncias a 420, 520 e 620 nm utilizando uma cubeta de 1 mm de percurso óptico. O índice de intensidade de cor (IC) foi calculado de acordo com Glories (1984) (IC = Abs 420 + Abs 520 + Abs 620 nm).

Análise estatística

A Anova e o teste HSD Tukey foram realizados utilizando o programa Statistica 6.0 (2001) (StatSotft Inc., Tulsa, OK, USA).

Resultados e Discussão

Condições ambientais

Fatores ambientais são determinantes para a obtenção de uvas de variedades Vitis vinifera de alta qualidade para a elaboração de vinhos. De modo geral, o 'estilo' de um vinho que uma determinada região produz é resultado das condições climáticas específicas deste local. Portanto, mudanças climáticas podem mudar o estilo do vinho.

Neste trabalho, dois sistemas de condução foram avaliados em um mesmo vinhedo, sob as mesmas condições de clima e solo. As principais características do mesoclima 2005 mostraram que esta safra apresentou um índice pluviométrico (mm) quase três vezes maior em relação à safra 2006 durante o período de véraison (Tabela 1). A temperatura foi outro fator também mais favorável em 2006. Em relação aos graus-dias (GDD), o nível mínimo aceitável é um acúmulo de 1093 GDD°C durante o período vegetativo da videira (Winkler et al., 1974); pode-se observar que a soma de graus-dias foi superior a 1600 GDD°C. De acordo com a Escala de Winkler, Este vinhedo de São Joaquim está classificado como 'Região III' (1668 - 1944 °C), uma região de clima ameno, classificação similar à região do Vale do Rhône (Vallée du Rhône) na França.

Tabela 1 – Parâmetros climáticos observados durante o período vegetativo da uva Cabernet Sauvignon, safras 2004/2005 e 2005/2006, em um vinhedo a 1160 m (asl) em São Joaquim, SC, Brasil.

Características climáticas	2004/2005*	2005/2006**
Índice pluviométrico durante todo o ciclo (Set – Abril) (mm)	913	417
Índice pluviométrico durante a maturação (mm)	292	112
Graus dias (Set – April) (base 10°C)	1.735	1.680
Média das temperaturas máximas (Set – Abril) (°C)	23,5	22,3
Média das temperaturas médias diárias (Set – Abril) (°C)	17,9	15,9
Média das temperaturas mínimas (Set – Abril) (°C)	12,3	11,1
Média da amplitude térmica diária (Set – Abril) (°C)	11,6	11,2
Média da temperatura diária durante a maturação *** (°C)	18,6	19,0

^{*} de 14/9/2004 a 08/4/2005. ** de 02/9/2005 a 28/4/2006. *** maturação 2005 = de 15/2/2005 a 08/4/2005; maturação 2006 = de 28/2/2006 a 28/4/2006.

Os dados climáticos coletados durante a maturação em ambas as safras 2005 e 2006 são apresentados na Figura 2 (A e B).

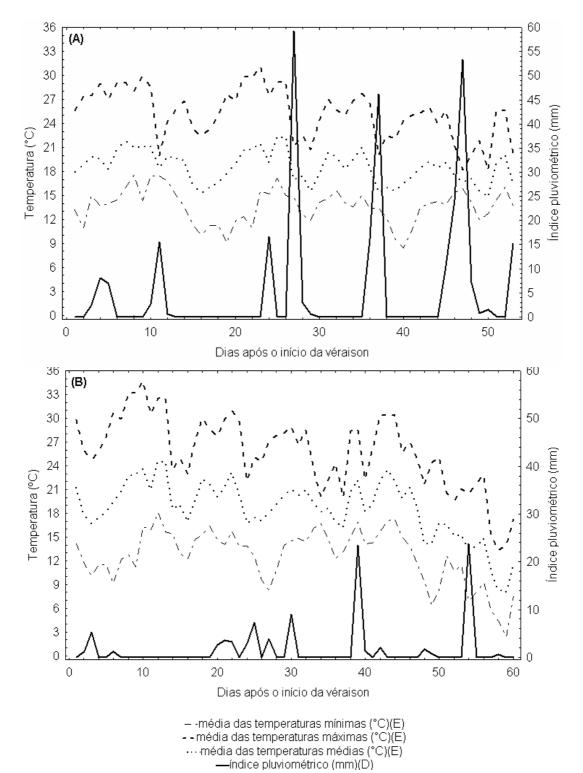


Figura 2: Mesoclima durante a maturação para um vinhedo de São Joaquim-SC (Brasil) localizado a 1160 m de altitude, safras 2005 (A) e 2006 (B). (E) = \grave{a} esquerda; (D) = à direita.

Resposta da evolução da maturação das uvas frente aos sistemas de condução VSP e V e mesoclima característico durante a maturação

Os indicadores mais comuns de qualidade das bagas são pH, sólidos solúveis totais (SST) e acidez total. Contudo, somente estes fatores não são suficientes para a obtenção de um perfil completo visando avaliar o potencial da uva para elaboração de vinhos. Assim, efetuou-se uma avaliação de vários outros parâmetros físico-químicos durante a maturação, a fim de obter as principais características de qualidade das uvas produzidas nesta nova região vitivinícola do Estado de Santa Catarina.

A Figura 3 mostra a evolução do peso das bagas e dos SST durante a maturação das uvas em ambas as safras, 2005 e 2006. Sabe-se que a evolução do peso das bagas ao longo da maturação é diretamente relacionado ao número de sementes por baga, ao aumento dos SST e ao aumento do nível de umidade da baga (efeito de diluição). Na safra 2006, o número de sementes foi contado em 100 bagas, em intervalos de 10 dias, durante a maturação. Como resultado, obtive-se uma média de 1,31 e 1,43 sementes por baga, para videiras submetidas aos sistemas VSP e V, respectivamente. Em ambas as safras, durante a maturação, o sistema V resultou em uvas de peso mais elevado em relação ao sistema VSP. Geralmente, uma brusca elevação de peso foi percebida nas bagas entre o décimo e o quadragésimo dia após o início da maturação, sendo este aumento menos evidente após este período. No ponto de colheita, o peso das bagas foi menor do que 2,0 g para ambos os sistemas avaliados; de acordo com a Organização internacional da uva e do vinho (OIV), este valor é considerado como 'uvas de tamanho pequeno'(OIV, 1985).

A evolução dos SST nas bagas ocorreu de maneira positiva, aumentando gradualmente, durante toda a maturação. No início do crescimento vegetativo, o açúcar é usado para o desenvolvimento das bagas e para a maturação das sementes. Após o início da maturação, uma modificação metabólica ocorre para facilitar a utilização do açúcar pelas bagas, resultando em um acúmulo deste durante a maturação. Como mostrado na Figura 3, o aumento da concentração de SST foi mais intenso durante os primeiros 20 dias da maturação. Os dois sistemas de condução avaliados conferiram concentrações de SST que podem ser consideradas excelentes (> 20 °Brix) no momento de colheita da uva. Não houve diferença significativa entre os resultados de SST para os dois diferentes sistemas de condução avaliados na safra de 2005, mas em 2006 a diferença observada foi considerada significativa (p< 0,05). É possível sugerir que em 2005 a temperatura durante o período vegetativo das videiras, foi levemente superior (Tabela 1), o que pode ter conferido uma maior concentração de SST. Contudo, a diferença estatística observada pode não ter um significado enológico significativo, uma vez que a diferença na concentração de SST foi de apenas 0,6 ^oBrix (Tabela 2). Os resultados concordam com aqueles obtidos por Baeza et al. (2005), onde diferenças na concentração de SST para uvas Tempranillo conduzidas em quatro diferentes sistemas, foram observadas nas safras de 1990 e 1992, mas não foram percebidas na safra de 1991. Auvray et al. (1999) também não observaram diferenças significativas nos valores de SST para videiras conduzidas em diferentes sistemas.

Tabela 2 - Resultados de análises físico-químicas do mosto da uva na ocasião da colheita, para de videiras submetidas aos sistemas de condução Vertical Shoot Positioning Trellis (VSP) e V (safras 2005 e 2006).

Análises físico-químicas	Sistema VSP **	Sistema V**
Safra 2005	_	
Peso da baga (g)	$1,4 \pm 0,1^{a}$	$1,6 \pm 0,1^{\rm b}$
pH	$3,77 \pm 0,09^{a}$	$3,67 \pm 0,02^{a}$
Sólidos solúveis totais (SST)	23.9 ± 0.7^{a}	$23,7 \pm 0,4^{a}$
Acidez total (AT)	$0,68 \pm 0,04^{a}$	$0,67 \pm 0,02^{a}$
Índice de maturação (SST/AT)	$35 \pm 3,4^{a}$	31 ± 1^{a}
Antocianinas monoméricas totais	300 ± 1^{a}	275 ± 1^{b}
(AMT)		
Polifenóis totais (IPT)	589 ± 2^{a}	646 ± 47^{a}
Intensidade de cor (IC)*	$3,01 \pm 0,01^{a}$	$2,70 \pm 0,01^{\rm b}$
Safra 2006		
Peso da baga (g)	$-$ 1,2 ± 0,3 a	$1,3 \pm 0,2^{a}$
pH	$3,57 \pm 0,03^{a}$	$3,49 \pm 0,01^{\mathrm{b}}$
Sólidos solúveis totais (SST)	$22,7 \pm 0,3^{a}$	$22,1 \pm 0,2^{b}$
Acidez total (AT)	$0,73 \pm 0,03^{a}$	0.85 ± 0.03 b
Índice de maturação (SST/AT)	31 ± 0.6^{a}	$26,0 \pm 1,2^{b}$
Antocianinas monoméricas totais	555 ± 5^{a}	$575 \pm 8^{\ b}$
(AMT)		
Polifenóis totais (IPT)	905 ± 42^{a}	1003 ± 23^{a}
Intensidade de cor (IC)*	$4,49 \pm 0,06^{a}$	$5,39 \pm 0,02$ b

^{*}IC = Abs 420 nm + Abs 520 nm + Abs 620 nm. ** valores médios de três medidas ± desvio padrão. Letras diferentes em uma mesma linha apontam diferença significativa entre as médias (Teste HSD TUKEY, p < 0.05).

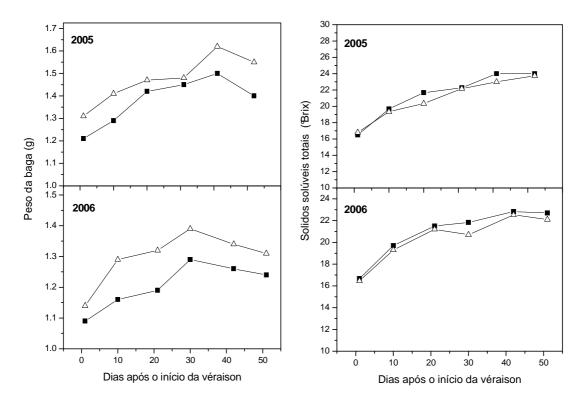


Figura 3: Evolução do peso da baga e do teor de sólidos solúveis totais (SST) das uvas provenientes de videiras conduzidas em sistema V (-△-) e sistema VSP (-■-), durante a maturação, safras 2005 e 2006.

O pH da uva tem importância amplamente reconhecida pelo papel que desempenha na qualidade do vinho em relação à prevenção da deterioração química, ocorrência da fermentação malolática e estabilidade da cor dos vinhos. Como mostra a Tabela 1, em 2005 os valores de temperaturas médias diárias foram maiores do que na safra 2006; os valores de pH também foram superiores para as uvas da safra 2005 (Figura 4). De acordo com Butzke e Boulton (1997), uvas provenientes de colheitas tardias ou cultivadas em climas mais quentes apresentam valores de pH mais elevados e baixa acidez em relação a uvas cultivadas em climas mais frios, devido à diferenças no processo de respiração celular e utilização dos ácidos orgânicos. De modo geral, o pH aumentou com o aumento da concentração de SST ao longo da maturação, como mostrado nas Figuras 3 e 4. A Figura 4 mostra também os resultados da evolução da acidez total (AT) durante a maturação. Uma evolução positiva do pH ocorreu durante a maturação, com valores médios variando de 2,8 (início da maturação) a 3,8 (colheita). Um aumento mais intenso nos valores de pH das bagas ocorreu no início da maturação, mesmo período em que uma brusca queda nos valores de AT foi observada. No começo da maturação, uma alta acidez total foi observada nas bagas independente do sistema de

condução aplicado na videira (1,3 - 1,8 em média). Nos primeiros vinte dias da maturação, a diminuição da acidez foi superior a 0,45 g/100 mL em 2005 e 0,90 g/100 mL em 2006, em média, percebida a cada dez dias; após este período a perda de acidez total foi de aproximadamente 0,07 g/100 mL em média, para ambas as safras. A diferença de pH observada no mosto de uva dos dois diferentes sistemas foi mínima no mosto de uva na ocasião da colheita, e esta diferença foi significativa somente na safra 2006 (Tabela 2). Auvray et al. (1999) não observaram diferença significativa entre os valores de pH de uvas submetidas a diferentes sistemas de condução, a despeito de diferenças significativas terem sido observadas nos teores de acidez total. Os valores de pH observados no ponto de colheita variaram de 3,5 a 3,8 (Figura 4). De acordo com Amerine e Ough (1976), vinhos que apresentam valores de pH superiores a 3,6 podem apresentar problemas de estabilidade.

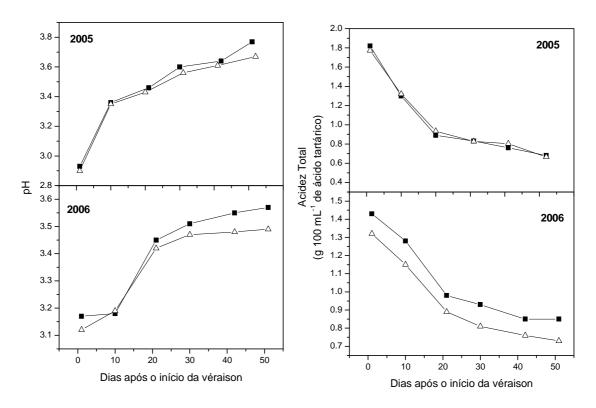


Figura 4: Evolução dos valores de pH e acidez total (AT) no mosto de uvas durante a maturação (safras 2005 e 2006) de uvas provenientes de videiras conduzidas em sistema V (⊸) e sistema VSP (—), durante a maturação, safras 2005 e 2006.

De modo geral, os valores de pH e AT das bagas de uvas desde o início da maturação até a colheita foram muito similares e isto foi independente do sistema de condução aplicado à videira. Como esperado, a AT diminuiu ao longo da maturação das uvas (Figura 4). Uma diminuição brusca foi observada durante os primeiros 20 dias depois do início da maturação. Isto é atribuído ao processo respiratório das bagas, que envolve a diluição do ácido málico e/ou outros ácidos orgânicos, devido ao aumento do tamanho da baga (Borgogno et al., 1984).

É conhecido que um aumento no conteúdo de compostos fenólicos totais é associado a uvas maduras (Gonzalez-SanJose et al., 1991). A síntese de antocianinas em uvas inicia-se com a maturação e seu acúmulo ocorre nas cascas de uvas ao longo da maturação (Tesic et al., 2001). Entre vários índices de maturação avaliados utilizando análise de componentes principais por Gonzalez et al. (1991), o conteúdo fenólico emergiu como um fator chave determinante para a avaliação da qualidade de uvas.

O índice de maturação (IM), que é a relação SST/AT, deve fornecer um índice ao redor de 30-32 segundo Gallander (1983) ou entre 37-38 segundo Amerine et al. (1980) quando o objetivo é a elaboração de vinhos de mesa. Exceto para o sistema V, na safra 2006, todas as bagas apresentaram IM satisfatório no momento da colheita (Tabela 2). Foi possível observar que o sistema de condução exerceu influência significativa no IM do mosto de uva, sendo que o sistema VSP apresentou os melhores resultados de IM em ambas as safras, estatisticamente significativo apenas na safra 2006 (Tabela 2).

A Figura 5 apresenta a evolução da concentração de antocianinas monoméricas totais (AMT) e polifenóis totais (IPT) nas safras 2005 e 2006. Em geral, uma evolução positiva da concentração de AMT e de IPT foi observada ao longo da maturação, sendo o valor máximo alcançado 40 dias após o início da maturação, para ambos os sistemas avaliados. Este resultado está de acordo com aqueles encontrados por Mateus et al. (2002) para as variedades de uvas Touriga Nacional e Touriga Francesa, onde a concentração máxima de antocianinas foi encontrada aproximadamente 40 dias após o início da maturação.

Na safra 2005, após quarenta dias do início da maturação, uma forte queda na concentração de antocianinas totais foi observada, sendo esta de 389 para 275 e de 448 para 300 mg/ 100 g de cascas de uvas, para os sistemas V e VSP, respectivamente. O mesmo ocorreu com a concentração de polifenóis totais, que no mesmo período diminuiu de 835 para 646 e de 874 para 589 mg GAE/100g de casca de uva. Isto pode ser explicado pelo alto índice pluviométrico observado entre o quadragésimo e qüinquagésimo dia após a véraison (Figura 2 B). Esta observação tem sido apontada por outros autores, os quais consideram que efeitos das condições ambientais e também

culturais durante o período de maturação podem afetar dramaticamente o acúmulo de antocianinas de uvas (Ryan e Revilla, 2003; Canals et al., 2005).

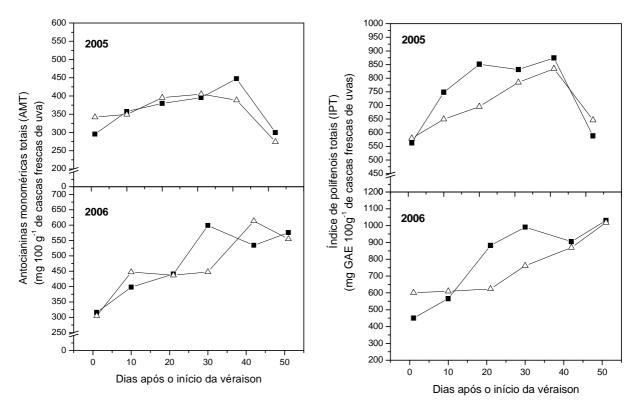


Figura 5: Evolução das antocianinas monoméricas totais (AMT) e índice de polifenóis totais (IPT) das uvas provenientes de videiras conduzidas em sistema V (-△-) e sistema VSP (-■-), durante a maturação, safras 2005 e 2006.

A evolução das características cromáticas das cascas de uvas foi monitorada por leituras de absorvâncias a 420, 520 e 620 nm, que correspondem a uma estimativa das cores amarelo, vermelho e azul, respectivamente. A Figura 6 mostra as características cromáticas do mosto de uva durante a maturação. Durante a maturação, uma diferença na evolução destes índices pode ser visualizada (Figura 6). A intensidade de cor (IC) do mosto na ocasião de colheita da uva apresentou diferença significativa entre os dois sistemas avaliados e os valores de IC no ponto de colheita foram menores na safra 2005 do que em 2006 (Tabela 2).

De modo geral, um forte efeito da safra sobre os principais parâmetros de qualidade das uvas foi observado na ocasião de colheita. Isto pode ser devido às diferenças climáticas ocorridas entre as safras 2005 e 2006 (Tabela 1 e Figura 2). Em 2005, somente os valores de AMT e IC mostraram-se significativamente diferentes em função do sistema de condução empregado à videira, com o sistema VSP apresentando os melhores resultados. Na safra 2006, um índice pluviométrico menor durante a maturação facilitou as observações entre os sistemas de condução e, na maioria dos parâmetros avaliados, uma diferença significativa entre sistemas foi observada. O sistema VSP conferiu maiores valores de SST e IM do que o sistema V.

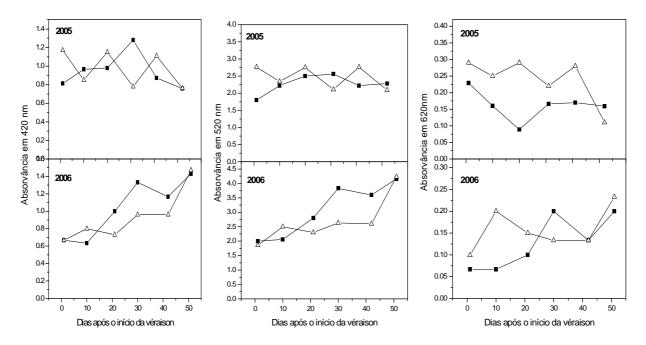


Figura 6: Evolução das características cromáticas (Abs 420, 520 e 620 nm) das uvas provenientes de videiras conduzidas em sistema V (→-) e sistema VSP (→--), durante a maturação, safras 2005 e 2006.

Em conclusão, o sistema VSP apresentou condições mais favoráveis para a obtenção de uvas de melhor qualidade global. Contudo, fica claro que o índice pluviométrico durante a maturação apresenta uma influência marcante na qualidade de uvas e que pesquisas futuras buscando avaliar o efeito do sistema de condução sobre outros metabólitos durante a maturação devem ser realizadas.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro e a Hamilton Justino Vieira da EPAGRI - Florianópolis pela assistência técnica sobre os dados meteorológicos. Nós estendemos também nossos sinceros agradecimentos à colaboração de Everson Suzin que forneceu seções de seu vinhedo

particular para realização desta pesquisa e a Emílio Brighenti da EPAGRI-São Joaquim pela assistência na coleta das amsotras de uvas.

Referências Bibliográficas

AMERINE, M. A.; BERG, H. W.; KUNKEE, R. E.; OUGH, C. S.; SINGLETON, V. L.; WEBB, A. D. **The technology of wine making**, 4th ed. Westport: AVI Publishing Company Inc, 1980. 794p.

AMERINE, M. A.; OUGH, C. S. Análisis de vinos y mostos, Zaragoza: Acribia, 1976. 158p.

AUVRAY, A.; BAEZA, P.; RUIZ, C.; GONZÁLEZ-PADIERNA, C. M. Influence de différentes géométries de couvert vegetal sur la composition du moût. Progress **Agricole et Viticole,** v. 166, p. 253-257, 1999.

BAEZA, P.; RUIZ, C.; CUEVAS, E.; SOTÉS, V.; LISSARRAGUE, JR. Ecophysiological and agronomic response of Tempranillo grapevines to four training systems. American Journal of Enology and Viticulture, v. 56, p. 129-138, 2005.

BERGQVIST, J.; DOKOOZLIAN, N.; EBISUDA, N. Sunlight Exposure and Temperature Effects on Berry Growth and Composition of Cabernet Sauvignon and Grenache in the Central San Joaquin Valley of California. American Journal of Enology and Viticulture, v. 52, p.1-7, 2001.

BORGOGNO, L.; TARETTO, E.; BOLOGNA, P.; ARNULFO, C.; MORANDO, A. La maturazione dell'uva. Vignevini, v. 3, p. 59-65, 1984. BUTZKE, C.E.; AND BOULTON, R.B. Acidity pH and potassium for grapegrowers. **Practical Winery & Vineyard.**, v. 18, p.10-16, 1997.

CANALS, R.; LLAUDY, M. C.; VALLS, J.; CANALS, J.M.; ZAMORA, F. Influence of ethanol concentration on the extraction of color and phenolic compounds from the skin and seeds of Tempranillo grapes at different stages of ripening. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 53, p. 4019-4025, 2005.

CRIPPEN, J. D. D.; MORRISON, J. C. The effects of sun exposure on the compositional development of Cabernet Sauvignon berries. American Journal of **Enology and Viticulture**, v. 37, p. 235-242, 1986.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, 412p., 1999.

ESTEBAN, M. A.; VILLANUEVA M. J. LISSARRAGUE, JR. Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv Tempranillo (Vitis Vinifera L) grape berries during ripening, Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 81, p. 409-420, 2001.

- FANG, Y.; QIAN, M. C. Quantification of selected aroma-active compounds in Pinot Noir wines from different grape maturities. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 54, p. 8567-8573, 2006.
- GALLANDER, J. F. Effect of grape maturity on the composition and quality of Ohio Vidal blanc wines. American Journal of Enology and Viticulture, v. 34, p. 139-141, 1983.
- GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E Anthocyanins: characterization and measurement with UV-visible spectroscopy, in Current protocols in food analytical chemistry, ed. by Wrolstad, R. E. John Wiley & Sons, New York, Unit F121-13 (2001).
- GLORIES, Y. La couleur des vins rouges 2ème partie-Mesure origine et interpretation, Conn Vign Vin, v. 18, p. 253–271, 1984.
- GONZALEZ-SANJOSE M. L.; BARRON, L. JR.; JUNQUERA, B.; ROBREDO, M. Application of principal component analysis to ripening indices for wine grapes. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 4, p. 245-255, 1991.
- HUNTER, J. J.; DE VILLIERS, O. T.; WATTS, J. E. The effect of partial defoliation on quality characteristics of Vitis vinifera L cv Cabernet Sauvignon grapes - 1 Sugars acids and pH. South African Journal Enolology and Viticulture, v. 12, p. 42-50, 1991.
- MATEUS, N.; MACHADO, J. M.; DE FREITAS, V. Development changes of anthocyanins in Vitis vinifera grapes grown in the Douro Valley and concentration in the respective wines. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 82, p. 1689-1695, 2002.
- MUÑOZ, R.; PÉREZ, J.; PSZCZOLKOWSKI, P.; AND BORDEU, E. Influencia del nivel de carga y microclima sobre la composición y calidad de bayas mosto y vino de Cabernet Sauvignon. Ciencia y Investigation Agraria, v. 29, p. 115-125, 2002.
- MUNSELL COLOUR COMPANY. Munsell soil color charts, Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corp, Baltimore MD 1954. 34p.
- NUZZO, V.; MATTHEWS, M. A Response of fruit growth and ripening to crop level in dry-farmed Cabernet Sauvignon on four rootstocks. American Journal of Enology and Viticulture, v. 57, p. 314-324, 2006.
- OIV.Office International de la Vigne et du Vin. Codes des caractères descriptifs des variétés et espèces de Vitis, Paris: Office International de la Vigne et du Vin, 152p., 1985.
- OIV. Office International de la Vigne et du Vin. Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts. Paris, 1990.
- OJEDA, H.; ANDARY, C.; KRAEVA, E.; CARBONNEAU, A.; DELOIRE A. Influence of pre- and postvéraison water deficit on synthesis and concentration of skin

phenolic compounds during berry growth of Vitis Vinifera cv Shiraz. American **Journal of Enology and Viticulture**, v. 53, p. 261-267, 2002.

PETRIE, P.; CLINGELEFFER, P. Crop thinning (hand versus mechanical) grape maturity and anthocyanin concentration: outcomes from irrigated Cabernet Sauvignon (Vitis vinifera L) in a warm climate. Australian Journal of Grape and Wine **Research**, v. 12, p. 21-29, 2006.

RYAN, J.M.; REVILLA, E. Anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Tempranillo grapes at different stages of ripening. Journal of Agricultural and Food **Chemistry**, v. 51, p. 3372-3378, 2003.

TESIC, D.; WOLLEY, D. J.; HEWETT. E. W.; MARTIN, D. J. Environmental effects on cv Cabernet Sauvignon (Vitis vinifera L) grown in Hawke's Bay New Zealand - 1 Phenology and Characterisation of viticulturals environments. Australian Journal of **Grape and Wine Research,** v. 8, p. 15-26, 2001.

WINKLER, A. J.; COOK, J. A.; KLIEWER, W. M.; LIDER, L. A. General **Viticulture**, 2nd ed. California: University of California Press, 710p., 1974.

CAPÍTULO 3

Fenologia e maturação da uva Cabernet Sauvignon de vinhedos jovens no Estado de Santa Catarina, Brasil – Um levantamento sobre a influência do mesoclima e da altitude do vinhedo

Fenologia e maturação da uva Cabernet Sauvignon de vinhedos do Estado de Santa Catarina, Brasil – Um levantamento sobre a influência do mesoclima e da altitude do vinhedo

LEILA DENISE FALCÃO^{1*}, EMÍLIO BRIGHENTI², JEAN PIERRE ROSIER³, ANTÔNIO AYRTON AUZANI UBERTI⁴, MARILDE T. BORDIGNON-LUIZ¹

¹Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos CAL/CCA/UFSC, Rodovia Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, 88034-001, Florianópolis-SC – BRASIL.

²Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina (EPAGRI-SC)- Estação Experimental de São Joaquim-BRASIL.

³Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina (EPAGRI-SC)- Estação Experimental de Videira-BRASIL.

⁴Departamento de Engenharia Rural, CCA/UFSC. Rodovia Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, 88034-001, Florianópolis-SC – BRASIL.

Resumo

Uvas Cabernet Sauvignon implantadas no Estado de Santa Catarina (Brasil), foram coletadas durante o período de maturação, nas safras 2005 (videiras com 5 anos) e 2006 (videiras com 6 anos), de cinco vinhedos situados a diferentes altitudes. Amostras foram analisadas em relação ao teor de sólidos solúveis totais (SST), acidez total (AT), índices de maturação (SST/AT e SST x pH²), pH, antocianinas monoméricas totais (AMT), polifenóis totais (IPT) e peso da baga, a cada 10 dias (aproximadamente). Os parâmetros de cor de Glories foram também avaliados no momento da colheita das uvas. A influência do mesoclima e da altitude do vinhedo sobre a fenologia e a composição das uvas no momento da colheita foi investigada através de análises de regressão e análise de componentes principais (ACP), respectivamente. Análises do mosto na ocasião de colheita da uva nas duas safras mostraram valores de AT que variaram de 0,59 à 0,95 g/100 mL de ácido tartárico e valores de pH entre 3,42 e 3,85. Em geral, valores de AT menores foram observados na safra 2005. No início da maturação, AT foi sempre maior para as uvas de vinhedos situados nas mais altas altitudes (1350 e 1415 m) em relação aos demais locais de cultivo. A concentração de SST dentre os cinco vinhedos avaliados variou de 21,35 a 23,0 e de 20,77 a 24,17, nas safras 2005 e 2006, respectivamente. Valores de IPT variam de 652 a 906 em 2005 e de 739 a 966 mg GAE/100g de cascas na safra 2006. ACP separou os diferentes locais avaliados em relação à composição do mosto da uva no momento da colheita. O mesoclima local e a altitude do vinhedo foram estritamente correlacionados com índices de precocidade fenológica e com a altitude do vinhedo, onde vinhedos situados nas altitudes mais elevadas apresentaram um ciclo mais tardio. Correlações foram estabelecidas entre o aumento do pH e a diminuição da acidez total, bem como entre o aumento da concentração de antocianinas e polifenóis durante a maturação. Os cinco locais foram classificados segundo a Escala de Winkler.

Palavras-chaves: Uvas Cabernet Sauvignon; mesoclima; altitude do vinhedo; fenologia.

Introdução

Os melhores vinhos do mundo são obtidos em regiões que apresentem um clima ideal para o crescimento da videira, que é específico para uma determinada variedade. O termo 'terroir' é usado para especificar a origem de uvas e vinho e, esta definição leva em conta características específicas de clima, terreno, tipo de solo, altitude, intervenção do homem, etc. Países do 'Velho Mundo' são produtores clássicos de vinho e na Europa, sob a *Appellation d'Origine Controlée* (AOC) francesa, o terroir é considerado como sinônimo de qualidade. Vários estudos importantes são realizados visando avaliar a influência do terroir na qualidade da uva e do vinho do Velho Mundo (Pereira et al. 2006; Pereira et al., 2005; Jones e Davis, 2000; Van Leeuwen et al., 2004; Van Leeuwen e Seguin, 1994; Falcetti, 1994; Seguin, 1983). Contudo, geograficamente diferentes regiões ao redor do mundo têm sido avaliadas quanto ao desenvolvimento de uvas Vitis vinifera L. visando à produção de vinhos finos de qualidade. Nos países do 'Novo Mundo' a Cabernet Sauvignon é uma das cultivares mais difundidas. Pesquisas objetivando alcançar uma qualidade ótima desta variedade bordelaise têm sido realizadas em países como Estados Unidos (Nuzzo e Matthews, 2006; Crippen e Morrison, 1986), Chile (Muñoz et al., 2002), Austrália (Petrie e Clingeleffer, 2006), Nova Zelândia (Tesic et al., 2001), África do Sul (Hunter et al., 1991) e Brasil (Rizzon e Mielle, 2002).

O Estado de Santa Catarina, sul do Brasil (Figura 1) é uma nova região de cultivo de uvas, onde variedades Vitis vinifera são cultivadas desde 2000 em condições orográficas que variam consideravelmente.

O sistema biológico de desenvolvimento da videira está ligado a trocas temporais e pode ser acelerado ou retardado por condições climáticas que conduzem o seu desenvolvimento. A temperatura (Pereira et al., 2005), exposição à luz solar (Bonomelli et al., 2004) e balanço hídrico (Van Leeuwen et al., 2004) durante a maturação da uva são os principais fatores que determinam a qualidade da uva para a elaboração do vinho.

Comercialmente, uma qualidade ótima é alcançada quando uma alta concentração de açúcar e de matéria corante é observada, bem como um baixo nível de acidez. O objetivo deste trabalho foi avaliar a fenologia e a maturação da uva Cabernet Sauvignon em cinco vinhedos jovens localizados a diferentes altitudes no Estado de Santa Catarina, Brasil, em duas safras consecutivas. A variabilidade na composição da uva e a influência da altitude do vinhedo e do mesoclima característico sobre os principais eventos fenológicos nos diferentes locais de estudo foram também avaliados. Análise de Componentes Principais (ACP) e Análise de Regressão foram utilizadas para avaliação dos resultados.

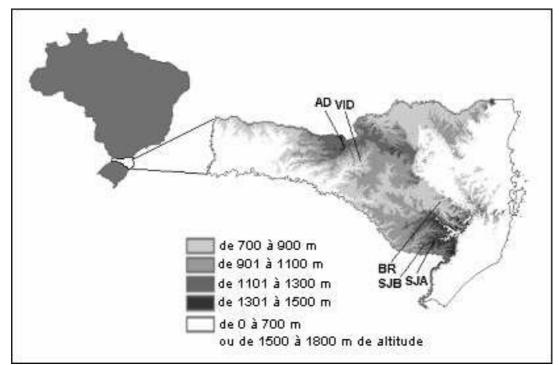


Figura 1: Mapa do Estado de Santa Catarina mostrando a localização e hipsometria para os vinhedos avaliados. SJA = São Joaquim A; AD = Água Doce; SJB = São Joaquim B; BR = Bom Retiro; VID= Videira. (Agradecimento ao CIRAM-EPAGRI-Florianópolis-SC).

Material e Métodos

Vinhedos utilizados

O experimento foi conduzido em cinco vinhedos situados em diferentes altitudes no Estado de Santa Catarina, durante as safras 2005 e 2006, utilizando um delineamento experimental inteiramente casualizado. Os locais são localizados nas seguintes coordenadas: São Joaquim A: 28°16' 41" lat. e 49°55' 96" long., a 1415 m alt.; Água Doce: 26°43'30" lat. e 49°55'60" long., a 1350 m alt.; São Joaquim B: 28°19'0" lat. e 49°34'51'' long., a 1160 m alt.; Bom Retiro: 27°51'80''lat. e 49°35'43'' long., a 960 m alt.; Videira: 27°0'14''lat. e 51°9'0''long., a 774 m alt.. Vinhedos comerciais foram selecionados, quando possível em termos de similaridade: em geral, o sistema de

condução aplicado foi manjedoura (V system) e o espaçamento entre fileiras x plantas foi de 3,0 x 1,5 m, respectivamente; porta-enxerto Paulsen 1103 (V. berlandierli Planch x V. rupestris Scheele), clone R-5, rendimento do vinhedo entre 8 e 10 t/hectare e idade das plantas entre 5 e 6 anos. Contudo, houve algumas diferenças para vinhedos de Água Doce e de Bom Retiro: em ambos os locais, o sistema de condução aplicado no vinhedo foi o Vertical Shoot Positioning Trellis (VSP), conhecido no Brasil como "Espaldeira" e em Bom Retiro, o clone utilizado foi o 685.

Amostragem e análises das uvas para avaliação da maturação comercial e tecnológica

O período de amostragem iniciou na véraison, através da verificação visual de quando aproximadamente 50 % das bagas atingiram a coloração característica. Em geral, de 5 a 7 amostras foram coletadas a cada 10 dias nos cinco diferentes vinhedos. Dentro de cada vinhedo, parcelas de 30 videiras distribuídas em duas fileiras centrais do vinhedo foram selecionadas em função do vigor e marcadas para coleta em ambas as safras. Um total de 240 bagas foi cuidadosamente coletado, sendo oito bagas por planta, seguindo uma coleta uniforme em diferentes partes de um cacho. A colheita iniciou quando cada parcela atingiu a maturação comercial (SST = entre 20-24 °Brix). O conjunto de bagas coletadas foi imediatamente contado, pesado e submetido a análises físico-químicas. Cada amostra de 240 bagas foi dividida em 3 sub-amostras (90, 90 e 60 bagas). Uma parte da sub-amostra de 60 bagas foi congelada a -20°C para análises futuras e documentação fotográfica. Para análises clássicas da maturação o mosto de 30 bagas aleatoriamente selecionadas, em triplicata, foi utilizado (= 90 bagas). As amostras de mosto de uva foram analisadas de acordo com as metodologias recomendadas pela OIV (1990) para pH (pHmetro MP 220 Metler-Toledo, Schwerzenbach, Suíça), acidez total titulável (AT) (titulação com NaOH 0,1 N) e sólidos solúveis totais a 25°C (SST, °Brix, Abbe refratômetro AusJena, modelo 265085).

Composição da uva

Extração e quantificação de antocianinas totais

Três sub-amostras, cada uma composta por 30 bagas frescas (= 90 bagas) foram cuidadosamente selecionadas e as cascas foram separadas da polpa, pesadas e utilizadas

para extração de antocianinas. As cascas de uvas foram então maceradas durante a noite, sob abrigo de luz e a 4,0 ±1°C com HCl 12 N:metanol (1:99), em uma relação peso (g): volume (mL) de 1:5. Extratos de cascas foram filtrados em filtro de papel Whatman nº 1, utilizando um funil de Büchner. A quantificação das antocianinas monoméricas totais foi determinada utilizando o método de diferença de pH, de acordo com Giusti e Wrolstad (2001), utilizando $\varepsilon = 28000$ e MM = 529 (Amerine e Ough, 1976).

Índice de polifenóis totais (IPT)

O mesmo extrato utilizado para extração de antocianinas foi utilizado para determinação do índice de polifenóis totais usando o método de Folin-Ciocalteu, com leituras de absorvâncias feitas a 760 nm. A concentração de polifenóis totais foi expresso em mg de equivalente de ácido gálico (GAE) por 100 g de cascas frescas.

Medidas de cor

Medidas de cor foram avaliadas na ocasião de colheita por espectrofotometria UV-Vis utilizando o extrato metanólico acidificado elaborado para determinação de antocianinas e polifenóis. Os extratos foram diluídos 10 vezes em água destilada e o resultado multiplicado pelo fator de diluição. Um espectrofotômetro Hitachi (U2010, Tokyo, Japan) foi utilizado para leitura das absorvâncias a 420, 520 e 620 nm utilizando uma cubeta de 1 mm de percurso óptico. Índices de intensidade (IC) e tonalidade (T) de cor e contribuição das antocianinas monoméricas na coloração total dA (%) foram calculados de acordo com Glories (1984):

IC = Abs 420 + Abs 520 + Abs 620 nm;

$$T = Abs 420/Abs 520;$$

$$dA (\%) = Abs 520 - \frac{(Abs 420 + Abs 620)}{2} \times (\frac{1}{Abs 520}) \times 100.$$

Fenologia e desenvolvimento da videira

A ocorrência da brotação, floração, véraison e colheita foram percebidas e documentadas quando brotos, flores e frutos alcançaram tais eventos fenológicos (Figura 2). Os índices de precocidade de floração (IPF), véraison (IPV) e do ciclo anual (IPCY) foram calculados de acordo com Barbeau et al. (1998).

Dados climáticos

Dados climáticos foram obtidos de estações meteorológicas da Epagri (Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina) localizados dentro ou aos redores do vinhedo, exceto para o vinhedo de São Joaquim B (SJB), para o qual dados de uma estação meteorológica situada a 4 km foram utilizados. Os dados consistiram em observações da média das temperaturas máximas, mínimas e médias diárias, amplitude térmica, graus-dias (GDD = $\sum (T_{>10^{\circ}C} - 10^{\circ}C)$) e índice de chuva (mm).

Classificação dos solos

A classificação taxonômica dos tipos de solos dos vinhedos utilizados neste estudo seguiu os parâmetros de classificação do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 1999) e a coloração destes foi avaliada por horizonte utilizando a cartilha de coloração padrão de solos de Munsell (Munsell, 1954).

Análise estatística

Anova, teste HSD Tukey e análise de componentes principais foram feitas utilizando o programa Statistica 6.0 (2001) (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA) e análises de regressão foram feitas utilizando o programa Origin 6.0 (1991-1999) (Microcal Software Inc., Northampton, MA, USA).

Resultados e Discussão

Santa Catarina como uma nova região de produção de uvas V. vinifera

A influência de volumes de água, montanhas, florestas, umidade, inclinação e tipo de solo são fatores que definem a singularidade de uma região para produção de uvas. A maior parte do Estado de Santa Catarina (Figura 1) é coberta pela vegetação da floresta Atlântica e todas as regiões produtoras de uvas ocorrem próximas destas áreas florestais, em áreas de vales ou montanhosas, do sul ao norte do Estado, entre as latitudes 26 e 28º destacando-se as regiões do Vale do Rio do Peixe e o Planalto Sul Catarinense. Entre os cincos locais avaliados neste estudo, as altitudes oscilam entre 774 e 1415 m considerando as diferenças de terreno de vales ou montanhas, os microclimas variam consideravelmente. As temperaturas diminuem com o aumento da altitude (Figura 2) e ao contrário, são mais elevadas nas regiões mais baixas, como o município de Videira, onde temperaturas maiores são observadas no verão. Em Videira, a colheita da uva ocorre entre o final de fevereiro e o início de março e nas demais regiões a colheita ocorre entre meados de abril e início de maio. São Joaquim A é a área mais fria de todas aquelas avaliadas. Em geral, uma melhor sanidade é observada em uvas provenientes de vinhedos acima de 900 m de altitude, onde a força dos ventos e o clima característico propiciam um ambiente onde a ocorrência de podridão é diminuída.

Os graus-dias observados nos locais de estudos variam de aproximadamente 1380 a 2000 desde a brotação até a colheita das uvas, dependendo da área (Figura 2). Isto caracteriza São Joaquim A (1415 m) como 'Região I' (< 1389 °C), a mais fria das cinco regiões da Escala de Winkler; Água Doce (1350 m) como 'Região II' (1390 – 1667 °C), uma região 'moderadamente fria', São Joaquim B (1160 m) e Bom Retiro (960 m) como 'Região III' (1668 – 1944 °C), uma região 'amena' em temperatura. Videira (774 m) foi classificada como 'Região IV' (1945-2222°C), considerada 'moderadamente quente' segundo a escala de Winkler (Winkler et al., 1974). Condições de temperatura similares a estas regiões são observadas em lugares conhecidos para o plantio de uvas ao redor do mundo: Região I – Vale do Rhine (Alemanha) e as regiões francesas de Champagne e da Côte d'Or; Região II - Bordeaux, França; Região III, Vale do Rhône, França e Região IV-San Diego e San Joaquin, Califórina (EUA). Contudo, cabe ressaltar que esta classificação somente considera a temperatura diária local e que fatores que compõe o terroir (terreno, índice pluviométrico, latitude, altitude, condições do solo, poluição, entre outros) devem ser levados em conta para avaliar a capacidade viticultural de uma região.

O índice de chuvas registrado pelas estações meteorológicas desde a brotação até a colheita nos diferentes locais e nas duas safras avaliadas variou de ~ 480 a 980 mm, como mostra a Figura 2. Nos vinhedos de São Joaquim A e São Joaquim B, Videira e Água Doce, o material de origem do solo é o basalto, rocha ígnea e extrusiva, enquanto que no vinhedo de Bom Retiro o material de origem é rocha sedimentada. O solo do vinhedo de Água Doce é classificado como Latossolo Bruno Alumínico típico, apresentando textura argilosa (ou muito argilosa). São solos profundos, de bem a imperfeitamente drenados, com horizonte A do tipo Húmico, muito espessos, de cor preta e transição abrupta entre horizontes. O solo do vinhedo de Videira é classificado como Latossolo Vermelho Distroférrico; estes solos são muito profundos, de coloração vermelho intensa, muito argilosos e bem drenados. Possuem transição difusa entre

horizontes, com ausência de gradiente textural e de cerosidade. Nos demais vinhedos o tipo de solo é classificado como Cambisolo Húmico Alumínico, apresentando transição difusa entre horizontes, com ausência de gradiente textural e de cerosidade. Todos os vinhedos apresentaram solos bem drenados, com consistência macia, friável, 'plástica', com alta capacidade de retenção de água e ausência de pedras. São solos medianamente profundos, com horizonte A do tipo húmico e transição abrupta entre horizontes. A cor varia de preto à cinza escuro. A textura é argilo-siltosa e a estrutura é moderadamente desenvolvida. A variação topográfica e orográfica, tipos de solo e condições climáticas observadas nos diferentes locais de estudo indicam que certamente, sub-regiões podem ser designadas para a produção de diferentes tipos de vinhos. A combinação das condições climáticas, de solo e a intervenção do homem tornam possível produzir em Santa Catarina, dentre outras variedades V. vinifera, uvas Cabernet Sauvignon maduras, com boa acidez e uma coloração azul violácea atraente, consequentemente, com potencial para elaboração de vinhos finos de qualidade.

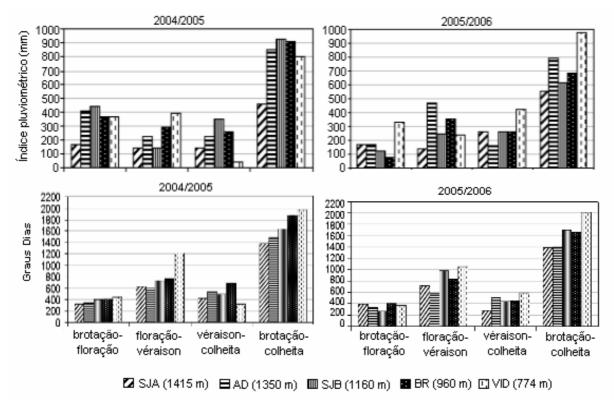


Figura 2 : Mesoclima dos vinhedos de São Joaquim A (SJA a 1415 m), Água Doce (AD a 1350 m), São Joaquim B (SJB à 1160 m), Bom Retiro (BR a 960 m) e Videira (VID a 774 m) durante os principais eventos fenológicos nas safras 2005 e 2006.

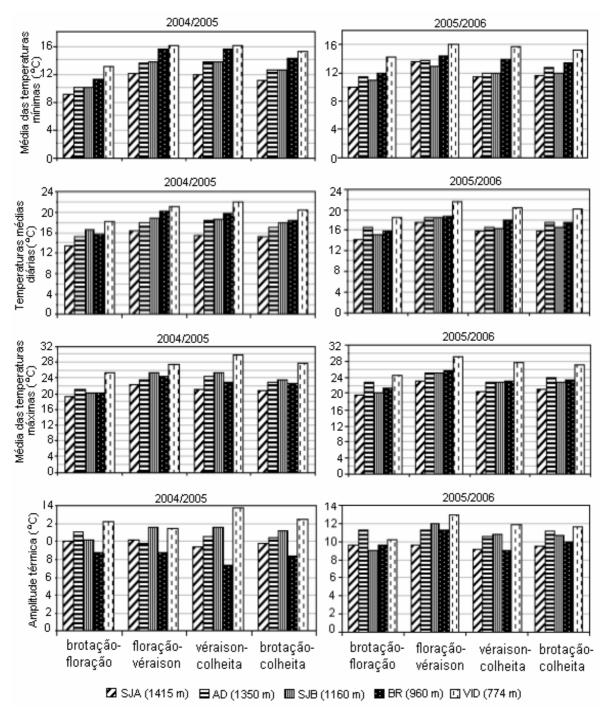


Figura 2 (continuada): Mesoclima dos vinhedos de São Joaquim A (SJA a 1415 m), Água Doce (AD a 1350 m), São Joaquim B (SJB a 1160 m), Bom Retiro (BR a 960 m) e Videira (VID a 774 m) durante os principais eventos fenológicos nas safras 2005 e 2006.

Fenologia

A Figura 3 apresenta os principais eventos fenológicos registrados para a uva Cabernet Sauvignon; as datas de ocorrência plena dos eventos (~50 % de brotação,

floração, ou mudança de cor da baga no vinhedo) e a duração destes é apresentada na Figura 4. A variação nas datas de brotação e floração entre os locais foi consideravelmente maior em 2006 (Figura 4). Datas de brotação plena variaram de 02 de Setembro a 5 de Outubro em 2006, enquanto na safra 2005 este evento ocorreu entre 14 e 30 de setembro. Nas duas safras avaliadas, uma ocorrência mais precoce do ciclo (IPCY) foi observada no vinhedo de Videira.

Diferenças consideráveis foram observadas entre os valores médios dos índices de precocidade IPF, IPV e IPCY avaliados nas duas safras (Figura 5)

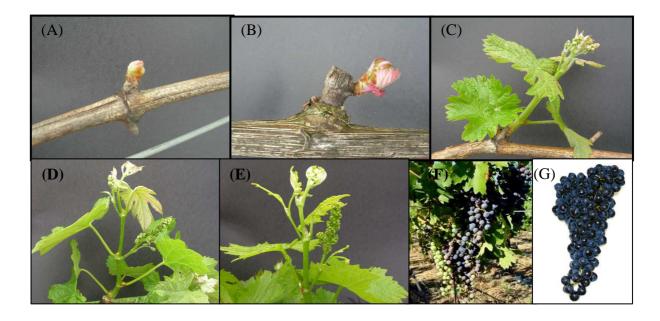


Figura 3: Classificação de alguns dos principais eventos fenológicos da videira de Cabernet Sauvignon de acordo com Baillod e Baggiolini (1993). (A) = início da brotação (estágio 7); (B) = broto ou ponta verde visível (estágio 9); (C) = inflorescência visível (estágio 51); (D) = brotos florais aglomerados (estágio 53); (E) = brotos florais separados (estágio 55), (F) = Véraison (estágio 81), (G) = frutos maduros:colheita (estágio 89).

Exceto para Videira, todos os outros vinhedos apresentaram-se tardios em relação ao ciclo anual (IPCY < 100) (Barbeau et al., 1998). De modo geral, São Joaquim A apresentou o ciclo mais tardio e Videira (IPF, IPV e IPCY > 100), o ciclo mais precoce dentre os vinhedos avaliados. O vinhedo de São Joaquim A apresentou a menor variabilidade em relação a todos os índices de precocidade avaliados, enquanto Água Doce apresentou valores de IPF que variaram consideravelmente entre safras. Este mesmo índice praticamente não variou para o vinhedo de Videira (Figura 5). Devido a grande variação de altitude e de mesoclima nos locais avaliados variar consideravelmente, análises de regressão foram realizadas visando avaliar a influência da altitude do vinhedo sobre os índices de precocidade das plantas dos diferentes locais.

Assim, verificou-se através de análise de regressão que a altitude exerce influência sobre o IPF ($R^2 = 0.7535$), o IPV ($R^2 = 0.4564$) e particularmente sobre o IPCY (R² = 0,8795). O efeito das temperaturas médias diárias desde a brotação até a colheita da uva nos diferentes vinhedos foi também avaliado, verificando uma correlação ainda maior com estes índices de precocidade (Figura 6).

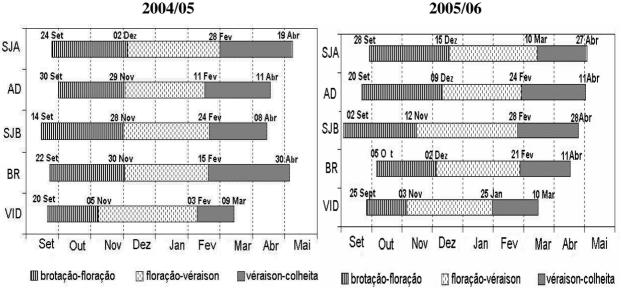


Figura 4: Duração dos eventos fenológicos nos vinhedos de São Joaquim A (SJA a 1415 m), Água Doce (AD a 1350 m), São Joaquim B (SJB a 1160 m), Bom Retiro (BR a 960 m) e Videira (VID a 774 m), safras 2004/05 e 2005/06.

Este resultado concorda com o estudo realizado por Tesic et al. (2001) sobre uvas Cabernet Sauvignon australianas, onde os autores verificaram uma importante e positiva correlação entre a temperatura (média do mês de janeiro) com os índices de precocidade IPV e IPCY. Em outro estudo, Barbeau et al. (1998) observaram uma correlação positiva entre IPCY e graus-dia durante o período vegetativo de uvas de diferentes variedades Vitis vinifera.

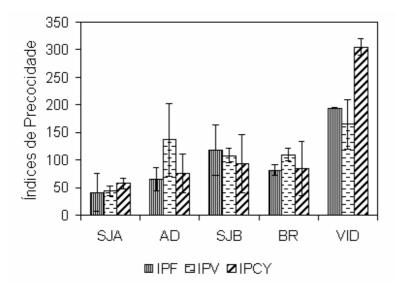


Figura 5: Índices de precocidade médios de floração (IPF), véraison (IPV) e do ciclo anual (IPCY) para os nos vinhedos de São Joaquim A (SJA a 1415 m), Água Doce (AD a 1350 m), São Joaquim B (SJB a 1160 m), Bom Retiro (BR a 960 m) e Videira (VID a 774 m), safras 2004/05 e 2005/06. Barras verticais denotam \pm o desvio padrão.

Dessa forma verificamos que nos locais mais altos, que apresentam clima mais frio, de modo geral, o ciclo anual da videira é mais tardio em relação a locais mais baixos (Figuras 4-6).

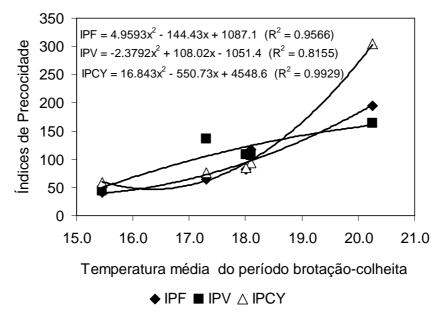


Figura 6: Correlação entre os índices de precocidade de floração (IPF), véraison (IPV) e do ciclo anual (IPCY) com a média das temperaturas diárias ocorridas nos cinco vinhedos desde o período de brotação até a colheita, safras 2004/05 e 2005/06.

Evolução da maturação

A Figura 7 apresenta os resultados do monitoramento da maturação das uvas nas safras 2005 e 2006.

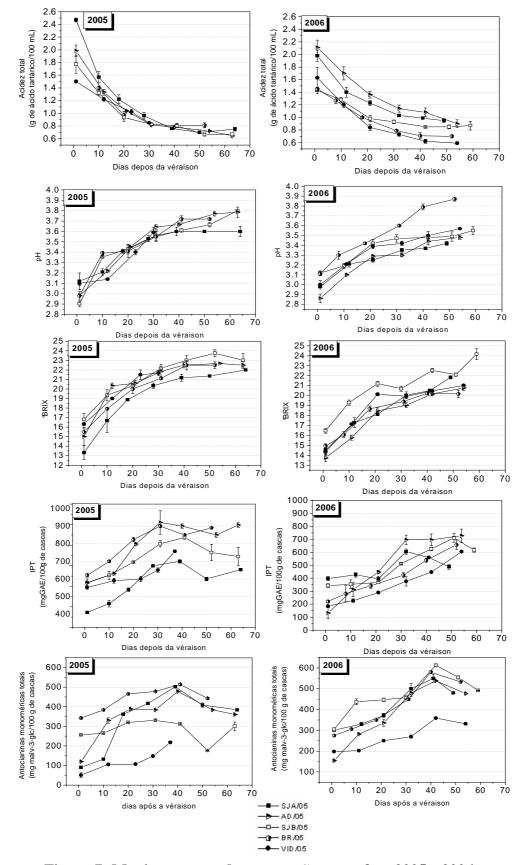


Figura 7: Monitoramento da maturação nas safras 2005 e 2006.

Os indicadores mais comuns da qualidade do mosto da uva são pH, sólidos solúveis totais e acidez, que correspondem à 'maturação comercial' ou 'industrial'. Por outro lado, uma ótima 'maturação tecnológica' é alcançada quando as uvas apresentam uma determinada composição química (normalmente ligada à composição fenólica) que confere características específicas a um vinho. Contudo, é conhecido que a maturação comercial não apresenta uma sincronia com a maturação tecnológica (Robredo et al., 1991). Neste trabalho, a uva foi colhida quando a maturação comercial foi atingida.

No início da maturação, em ambas as safras, a acidez total (AT) foi sempre maior nas uvas provenientes de vinhedos mais elevados (São Joaquim A, a 1415 m e Água Doce a 1350 m) em relação aos demais vinhedos. Uma queda brusca de acidez foi observada durante os primeiros 10 dias de maturação no mosto das uvas de São Joaquim A e Água Doce (em São Joaquim A = 0,90 e 0,58 g/100 mL e em Água Doce = 0,65 e 0,42 g/100 mL de queda na acidez titulável, safras 2005 e 2006, respectivamente). Em geral, uma acidez mais elevada foi observada para as uvas destes dois locais em 2006.

O pH do mosto da uva tem sua importância reconhecida, pois é diretamente associado à qualidade do vinho e desempenha um papel importante na prevenção de deteriorações microbiológicas, na fermentação malolática e na estabilidade da cor dos vinhos. Comparando os valores de pH de todos os locais durante a maturação, diferenças significativas podem ser observadas entre as safras avaliadas (Figura 7). Em 2005, os valores de pH aumentaram de forma similar nas uvas dos diferentes locais de estudo; Água Doce e São Joaquim B apresentaram os maiores valores de pH no na colheita. Em 2006, uma forte diferenciação na evolução do pH das uvas de Bom Retiro foi percebida em relação os demais vinhedos, e neste local registrou-se os maiores valores de pH na colheita. Uma relação significativa foi observada entre a queda da acidez e o aumento do pH durante a maturação (Figura 8), indicando que a acidez total (ácido tartárico g/100 mL) está intimamente ligada ao aumento do pH nos mostos das uvas dos vinhedos avaliados. Os valores de pH variaram de 3,42 a 3,85 nas safras avaliadas. Amerine e Ough (1976) recomendam que o pH máximo da uva a ser utilizada para elaboração de vinho tinto não ultrapasse 3,6 para evitar problemas de estabilidade. Para estas uvas, pode-se sugerir a utilização de ácido tartárico durante a fermentação do mosto visando alcançar valores de pH aceitáveis, uma vez que o ácido tartárico é degradado durante a fermentação, reduzindo o valor da acidez total e diminuindo o pH; este é um procedimento comum em vinícolas da Califórnia.

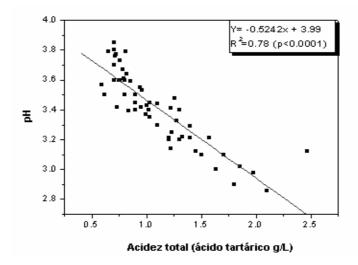


Figura 8: Análise de correlação entre pH e acidez total durante a maturação. Valores médios observados nos cinco vinhedos avaliados, durante as safras 2005 e 2006.

Em relação aos valores de SST, todos os locais avaliados apresentaram uma evolução muito similar durante a maturação, com as uvas de São Joaquim B apresentando a maior concentração de SST na colheita, em ambas as safras.

Na safra 2005, uma queda na concentração de antocianinas monoméricas totais (AMT) entre 10-20 dias anterior ao momento de colheita, foi observada nos mostos das uvas dos vinhedos de São Joaquim A, Água Doce, São Joaquim B e Bom Retiro. O vinhedo de Videira apresentou uma evolução linear na concentração de AMT, o que pode ser atribuído ao atípico baixo índice de chuvas ocorrido neste local, durante a maturação da uva na safra 2005 (Figuras 2 e 7). Contudo, a concentração de ATM no mosto das uvas do vinhedo localizado em Videira foram particularmente menores que de todos os demais vinhedos avaliados, em ambas as safras.

De modo geral, a safra 2006 conferiu uma maior concentração de compostos fenólicos (IPT e AMT) na colheita das uvas. Contudo, curiosamente, isso ocorreu também para as uvas de Videira, a despeito de um índice pluviométrico aproximadamente quatro vezes maior durante a maturação, em relação à safra 2005.

A evolução da concentração de polifenóis totais (IPT) nas cascas das uvas variou consideravelmente entre os locais avaliados. Em 2005, os valores máximos de IPT foram alcançados na colheita somente no vinhedo de videira. Em todos os outros locais, uma queda significativa foi observada entre 10 e 20 dias que antecederam a colheita.

Um índice de chuva maior ocorreu em 2005 durante a maturação, quando comparado à safra 2006 (Figura 2) e isto pode ter influenciado no conteúdo de compostos fenólicos na casca das uvas. Esta observação é também apontada por outras pesquisas que consideram difícil a avaliação de antocianinas durante a maturação das uvas, devido aos efeitos drásticos que as condições ambientais e culturais de um determinado local podem exercer sobre os resultados finais (Ryan e Revilla, 2003; Canals et al., 2005).

Na safra 2006 um decréscimo na concentração de IPT antes da colheita foi observado somente nos vinhedos de São Joaquim A e B; exceto para Videira, o índice de chuva (mm) observado para esta safra foi menor do que em 2005 durante a maturação. Na safra 2005 uma queda brusca na concentração de IPT e de AMT foi observada nas uvas de São Joaquim B, 10 dias antes da colheita. Isto foi estritamente ligado ao alto índice de chuvas neste período (~100 mm durante os 10 dias anteriores a esta coleta). A despeito de uma diferença importante no índice de chuvas entre as safras 2005 e 2006, as uvas de Videira apresentaram uma evolução similar do conteúdo fenólico em ambas as safras. Observou-se uma correlação positiva significativa durante a maturação entre a evolução dos valores de IPT e AMT de todos os locais (Figura 9).

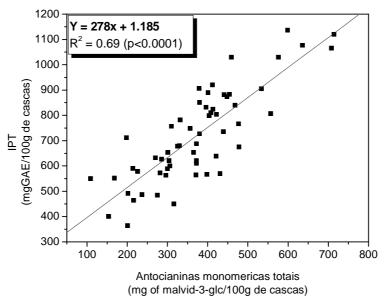


Figura 9: Análise de correlação entre antocianinas monoméricas totais (AMT) e polifenóis totais (IPT) durante a maturação. Valores médios observados nos cinco vinhedos avaliados, durante as safras 2005 e 2006.

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises de composição do mosto da uva na colheita. Resultados da safra 2005 mostram valores de acidez total (AT) de 0,65 a 0,85 (g de ácido tartárico/100 mL) e valores de pH entre 3,59 e 3,80. A concentração de sólidos solúveis totais (SST) nas uvas não apresentou diferença significativa entre os vinhedos avaliados (p>0.05). Na safra 2005 a razão SST/AT resultou em valores de 26 a 35, sendo este índice de maturação maior para as uvas cultivadas nas altitudes mais elevadas (1350 e 1415 m). Segundo Gallander (1983) valores ótimos obtidos da relação SST/AT situam-se entre 30-32. Para Amerine et al. (1980), valores mais elevados, entre 37-38 no momento de colheita da uva, podem também ser considerados para elaboração de vinho tinto fino.

Tabela 1: Análises realizadas nas uvas de diferentes locais de Santa Catarina, no momento da colheita, safras 2005 e 2006.

	São Joaquim (A)	Água Doce	São Joaquim (B)	Bom Retiro	Videira
	1415 m	1350 m	1160 m	960 m	774 m
Safra 2005	_				
SST (°Brix) pH	$21,35 \pm 0,07^{a}$ $3,60 \pm 0,09^{a}$	22.5 ± 0.36^{a} 3.79 ± 0.05^{b}	23.0 ± 0.71^{a} 3.80 ± 0.00^{b}	$22,5 \pm 0,50^{a}$ $3,73 \pm 0,03^{b}$	$21,67 \pm 0,29^{a}$ $3,59 \pm 0,05^{c}$
$SST x pH^2$	$277 \pm 3,00$	$323 \pm 2,00$	$332 \pm 1,00$	$313 \pm 2,00$	$279 \pm 1,00$
Acidez total (AT)	$0.75 \pm 0.03^{\text{ a}}$	$0,65 \pm 0,02$ b	$0,67 \pm 0,00^{\text{ c}}$	$0.76 \pm 0.02^{\text{ c}}$	$0.85 \pm 0.00^{\circ}$
SST/AT	$29 \pm 1,00^{a}$	$35 \pm 0.40^{\text{ b}}$	$34 \pm 1,06^{b}$	$29 \pm 0.50^{\circ}$	26 ± 0.31^{a}
Peso de 200 bagas (g) Antocianinas	296	280	284	274	292
monoméricas totais (AMT)*	$365 \pm 0,40^{\rm a}$	$379 \pm 1,41^{b}$	$380 \pm 17,68^{b}$	$401 \pm 1{,}41^{\mathrm{c}}$	310 ± 0.29 d
Polifenóis totais (IPT)**	$653 \pm 6{,}14^{a}$	$906 \pm 12,40^{b}$	$727 \pm 52,72^{a,b}$	$890 \pm 46,52^{b}$	$757 \pm 85,29^{a,b}$
Abs 420 nm	$0,916 \pm 0,02$ a	$1,048 \pm 0,01^{\text{ b}}$	$1,246 \pm 0,02$ °	$0,869 \pm 0,00^{a}$	$0,658 \pm 0,01$ d
Abs 520 nm	$2,069 \pm 0,01^{a}$	$2,930 \pm 0,00^{\text{ b}}$	$3,016 \pm 0,01^{a}$	$2,303 \pm 0,02^{c}$	$1,673 \pm 0,02^{d}$
Abs 620 nm	$0,267 \pm 0,01$ a	$0,167 \pm 0,01^{\text{ b}}$	$0,337 \pm 0,00^{\circ}$	$0,155 \pm 0,01^{d}$	$0,112 \pm 0,00^{e}$
Tonalidade (T) (Abs 420/Abs 520)	$0,442 \pm 0,00^{\text{ a}}$	$0,358 \pm 0,02^{b}$	$0,410 \pm 0,01^{c}$	$0,378 \pm 0,03$ d	$0,393 \pm 0,01^{\text{ e}}$
Intensidade de cor (IC) (Abs					
420 nm + 520 nm + 620 nm)	$3,252 \pm 0,01$ a	$4,145 \pm 0,01$ b	$4,598 \pm 0,01$ b	$3,327\pm0,02^{c}$	$2,442 \pm 0,02^{d}$
dA (%)	71	79	74	78	80
SST (°Brix)	$21,83 \pm 0,15^{a}$	$20,77 \pm 0,25$ a	$24,17 \pm 0,55$ b	$20,17 \pm 0,38$ a	$21,03 \pm 0,06^{a}$

Tabela 1 (continuada)

São Joaquim	Água Doce	São Joaquim	Bom Retiro	Videira
(A)		(D)		
1415	1350	1160	960	774
$3,42 \pm 0,02^{a}$	$3,45 \pm 0,02$ a,b	$3,55 \pm 0.04$ b,d	$3,85 \pm 0,02^{c}$	$3,57 \pm 0,01^{d}$
$255 \pm 1,00$	$247 \pm 1,00$	$305 \pm 4{,}00$	$299 \pm 2{,}00$	$268 \pm 3{,}00$
0.95 ± 0.03^{a}	0.90 ± 0.06 a,b			$0,59 \pm 0,02^{c}$
$23 \pm 1,03^{a}$	$23 \pm 2,00^{a}$	$28 \pm 1,17^{a,b}$	$29 \pm 1,12^{b,c}$	$36 \pm 1,20^{c}$
335	202	254	20/	325
333	272	234	2)4	323
421 ± 14.60 a	477 ± 4.50^{b}	$392 \pm 1.00^{\circ}$	304 ± 0.71^{d}	$332 \pm 2,08^{e}$
121 = 11,00	177 = 1,50	372 = 1,00	301 = 0,71	33 2 ± 2, 00
	-	h		- 0.2 + 0.02 C
				$782 \pm 8,03^{\circ}$
· ·				0.879 ± 0.01^{b}
				$2,512 \pm 0.05^{b}$
0.077 ± 0.01 a	$0,110 \pm 0,00^{a,b}$	$0,101 \pm 0,00^{a}$	$0,109 \pm 0,00^{a}$	$0,153 \pm 0,00^{\text{ b}}$
0.010 + 0.003	0 000 + 0 00 ah	o a da da o a h c	0 444 1 0 04 d	0.045000
$0,319 \pm 0,03$ "	$0,328 \pm 0,02$ and	$0,341 \pm 0,03$	$0,414 \pm 0,01$ "	$0.347 \pm 0.00^{\circ}$
2 669 ± 0 09 a,b	4.224 ± 0.05^{a}	2.475 ± 0.04^{b}	2.177 ± 0.09^{b}	$3,178 \pm 0,07^{c}$
3,008 ± 0,08	4,224 ± 0,03	3,4/3 ± 0,04	∠,1// ± 0,08	3,1/8 ± 0,0/
83	82.	81	76	80
	(A) 1415 $3,42 \pm 0,02^{a}$ $255 \pm 1,00$ $0,95 \pm 0,03^{a}$	(A)Agua Doce14151350 $3,42 \pm 0,02^a$ $255 \pm 1,00$ $3,45 \pm 0,02^{a,b}$ $247 \pm 1,00$ $0,95 \pm 0,03^a$ $23 \pm 1,03^a$ $0,90 \pm 0,06^{a,b}$ $23 \pm 2,00^a$ 335 292 $421 \pm 14,60^a$ $477 \pm 4,50^b$ $639 \pm 18,35^a$ 	(A)Agua Doce (B)(B)141513501160 $3,42 \pm 0,02^a$ $255 \pm 1,00$ $3,45 \pm 0,02^{a,b}$ $247 \pm 1,00$ $3,55 \pm 0,04^{b,d}$ $305 \pm 4,00$ $0,95 \pm 0,03^a$ $23 \pm 1,03^a$ $0,90 \pm 0,06^{a,b}$ $23 \pm 2,00^a$ $0,87 \pm 0,07^{a,b}$ $28 \pm 1,17^{a,b}$ 335 292 254 $421 \pm 14,60^a$ $477 \pm 4,50^b$ $392 \pm 1,00^c$ $639 \pm 18,35^a$ $0,868 \pm 0,03^{a,b}$ $2,724 \pm 0,04^{a,b}$ $0,077 \pm 0,01^a$ $766 \pm 10,40^b$ $3,097 \pm 0,04^a$ $3,097 \pm 0,04^a$ $0,101 \pm 0,000^a$ $761 \pm 15,95^b$ $0,857 \pm 0,02^{a,b}$ $0,101 \pm 0,00^a$ $0,319 \pm 0,03^a$ $0,328 \pm 0,02^{a,b}$ $0,341 \pm 0,03^{b,c}$ $3,668 \pm 0,08^{a,b}$ $4,224 \pm 0,05^a$ $0,347 \pm 0,04^b$ $3,475 \pm 0,04^b$	(A) Agua Doce (B) (B) Bolin Retiro 1415 1350 1160 960 $3,42 \pm 0,02^a$ $3,45 \pm 0,02^{a,b}$ $3,55 \pm 0,04^{b,d}$ $3,85 \pm 0,02^c$ $255 \pm 1,00$ $247 \pm 1,00$ $305 \pm 4,00$ $299 \pm 2,00$ $0,95 \pm 0,03^a$ $0,90 \pm 0,06^{a,b}$ $0,87 \pm 0,07^{a,b}$ $0,70 \pm 0,02^{b,c}$ $23 \pm 1,03^a$ $23 \pm 2,00^a$ $28 \pm 1,17^{a,b}$ $29 \pm 1,12^{b,c}$ 335 292 254 294 $421 \pm 14,60^a$ $477 \pm 4,50^b$ $392 \pm 1,00^c$ $304 \pm 0,71^d$ $639 \pm 18,35^a$ $766 \pm 10,40^b$ $761 \pm 15,95^b$ $621 \pm 35,10^a$ $0,868 \pm 0,03^{a,b}$ $1,017 \pm 0,01^a$ $0,857 \pm 0,02^{a,b}$ $0,605 \pm 0,02^c$ $2,724 \pm 0,04^{a,b}$ $3,097 \pm 0,04^a$ $2,517 \pm 0,02^b$ $1,462 \pm 0,06^c$ $0,077 \pm 0,01^a$ $0,110 \pm 0,00^{a,b}$ $0,101 \pm 0,00^a$ $0,109 \pm 0,00^a$ $0,319 \pm 0,03^a$ $0,328 \pm 0,02^{a,b}$ $0,341 \pm 0,03^{b,c}$ $0,414 \pm 0,01^d$ $3,668 \pm 0,08^{a,b}$ $4,224 \pm 0,05^a$ $3,475 \pm 0,04^b$ $2,177 \pm 0,08^b$

^{*}Expresso em mg de malvidina-3-glusosídio/100 g de cascas; **Expresso em mg GAE/100 g cascas. Letras diferentes em uma mesma linha apontam diferença estatística (Teste de Tukey, p<0,05).

Na safra 2006 a média das temperaturas mínimas observadas durante a maturação foi menor do que em 2005 e isto pode ser associado aos maiores valores de AT geralmente observados nas uvas nesta safra (Figura 6, Tabela 1). Exceto para Videira, não foi observado grande diferença na concentração de SST entre as safras. Em geral, os valores do índice de maturação SST/AT foram menores na safra 2006, se comparados à safra anterior (valores entre 23-36, Tabela 1). Em 2006 as uvas provenientes dos vinhedos de Água Doce e de São Joaquim A apresentaram valores de SST/AT bem menores do que o recomendado por Gallander (1983, 30-32) ou Amerine et al. (1980, 37-38). Contudo, esta relação SST/AT é um índice universal que pode ter pequeno valor para a qualidade global de um vinho (Boulton et al., 1996). Um outro índice histórico de maturação bastante utilizado por viticultores é a relação SST x pH², que se resultar em valores entre 202 e 266 indicam que um Estado de ótima maturação (Coombe et al, 1980). Pode-se observar que para todos os locais, em ambas as safras, os valores deste índice de maturação situam-se entre 247 e 332. Em ambas as safras, São Joaquim B apresentou os maiores valores de SST enquanto que São Joaquim A apresentou os maiores valores para peso da baga (Tabela 1).

O mesoclima dos vinhedos localizados nas altitudes mais elevadas tem sido negativamente correlacionado com menores temperaturas (Falcão et al., 2007). Em ambas as safras, na colheita relações interessantes foram estabelecidas entre os valores de pH e acidez total, com a altitude do vinhedo, sendo o pH da uva positivamente (R^2 = (0.7493) e a acidez, negativamente ($(R^2 = 0.7775)$) correlacionados à altitude do vinhedo. Isto confirma um fato bem conhecido entre viticultores, de que uvas cultivadas em climas mais frios apresentam maior acidez.

Em ambas as safras, no momento da colheita, foi observada uma relação positiva entre a concentração de antocianinas ($R^2 = 0.3091$) e mais fracamente, polifenóis ($R^2 =$ 0,1693) com a altitude do vinhedo. Em geral, o conteúdo de antocianinas e a intensidade de cor das uvas de Videira (a 774 m) foram as menores e diferiram significativamente dos demais locais avaliados (p<0.05). Em relação aos parâmetros de Glories, pode-se perceber que não somente a tonalidade vermelha (Abs 520 nm) contribui efetivamente para a coloração das uvas; índices de tonalidade azul (Abs 620 nm) parecem contribuir de forma importante intensidade de cor das uvas (IC) (Tabela 1). Comparando as safras, de modo geral, pode-se notar um aumento da IC de 2005 para 2006 no momento de colheita das uvas, com exceção de São Joaquim B e Bom Retiro; em 2006, as uvas de Bom Retiro apresentaram os menores valores de IC e AMT.

Análise de componentes principais (ACP) foi realizada sobre a matriz de correlação dos dados de composição da uva na colheita, nas safras 2005 e 2006 (Figura 10 A e B). A Figura 10 A apresenta os resultados da ACP em 2005, onde os eixos Fator 1 x Fator 2 explicam 81,01 % da variabilidade total dos dados. O primeiro eixo representa 55,76 % e o segundo, 25,55 % da dispersão total. As variáveis SST, pH, os índices de maturação (IMs, SST/TA e SST x pH 2), IPT e todos os parâmetros de Glories foram fortemente correlacionados ao Fator 1. A tonalidade (T) das uvas foi positivamente correlacionada aos dois eixos. A AT apresentou uma forte e negativa correlação ao Fator 1, enquanto que o peso das uvas apresentou uma correlação fortemente negativa aos dois eixos. A concentração de AMT foi negativamente

correlacionada ao Fator 1 e os IC e A520 nm foram negativamente correlacionados ao Fator 2.

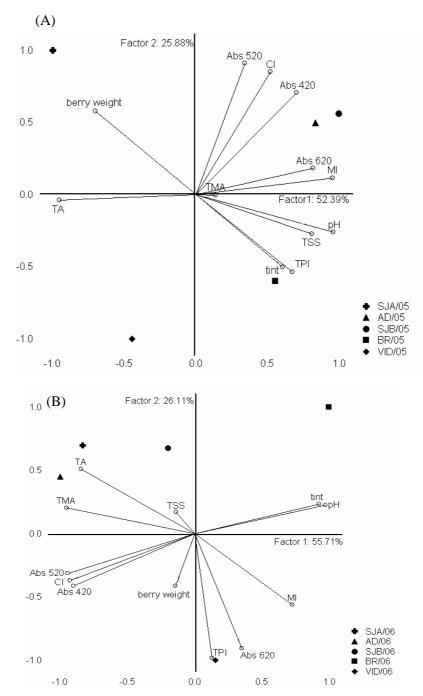


Figura 10: PCA realizada sobre os resultados de composição das uvas na colheita, safras 2005 (A) e 2006 (B).

A partir dos resultados de ACP observados para a safra 2005, percebe-se que as variáveis AT e peso das bagas apresentaram uma forte correlação negativa com pH, SST, IPT, IMs e tonalidade das uvas.

Na safra 2006, Fator 1 x Fator 2 explicam 54,90 % e 25,09 %, respectivamente, da variabilidade total dos dados, totalizando 79,99 %. Tonalidade, IPT, pH e os IMs (SST/TA e SST x pH²) foram fortemente positivamente correlacionados com Fator 1. AT foi forte e negativamente correlacionada com o Fator 1 e positivamente correlacionada com o Fator 2. IC, A420 e A520 apresentaram correlação fortemente negativa com o Fator 2. A variável tonalidade de cor apresentou uma forte e positiva correlação com os IMs, indicando que este parâmetro de Glories pode contribuir de maneira efetiva na avaliação da maturação da uva. Em ambas as safras, os IMs foram fortemente positivamente correlacionados com o pH, no entanto forte e negativamente correlacionados com a acidez total das uvas. Uma forte correlação positiva foi também observada existir entre os valores de IMs e de IPT, nas duas safras avaliadas.

A projeção dos casos sobre os dois primeiros eixos da ACP mostrou que os locais avaliados foram claramente separados em função das análises realizadas na uva na colheita, em ambas as safras. Em 2005 Água Doce e São Joaquim B foram mais associados com os valores de Abs 420 nm, Abs 620 nm e com os IMs. Em ambas as safras, as uvas de Bom Retiro parecem estar fortemente associadas a IPT, SST, tonalidade e pH. Em 2006, as uvas de São Joaquim A e Água Doce foram mais associadas à concentração de AMT e as uvas de Videira com o índice A620 (Figura 10 A e B).

Uma correlação negativa entre AMT e peso das bagas foi percebida em 2005 e ainda mais forte na safra 2006. O peso das bagas foi também forte e negativamente correlacionado com a concentração de SST, provavelmente devido ao efeito de 'diluição' pelo maior índice de chuva observado na véraison em 2005 (Figura 6, Tabela 1).

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o mesoclima dos diferentes vinhedos avaliados neste estudo foi estritamente correlacionado com os índices de precocidade fenológica e com a altitude do vinhedo.

Uma relação positiva foi observada entre a altitude do vinhedo e temperatura média durante o período brotação-colheita com a duração do ciclo anual da videira (IPCY). O vinhedo de Videira, localizado na menor altitude avaliada (774 m) apresentou menor IPCY. Em contraste, o vinhedo de São Joaquim A, localizado na mais alta altitude deste estudo (1415 m), apresentou o maior IPCY. Diferenças significativas foram observadas entre as uvas dos diferentes locais avaliados. Fica claro que a altitude do vinhedo e o mesoclima característico influenciam no desenvolvimento da videira e

na composição da uva destes diferentes locais. Contudo, o entendimento completo da videira-clima é ainda um desafio para pesquisadores que buscam explicar a diversidade e a influência do terroir na composição da uva. Em geral, as uvas Cabernet Sauvignon cultivadas nos cinco diferentes vinhedos completaram adequadamente seu processo de maturação, apresentando características interessantes no momento da colheita, tais como alta concentração de sólidos solúveis totais (SST), e concentração de compostos fenólicos (AMT e IPT) que fazem de Santa Catarina uma região promissora para o desenvolvimento desta variedade. São Joaquim A (1415 m) foi classificada como 'Região I' (< 1389 °C), Água Doce (1350 m) como 'Região II' (1390 – 1667 °C), São Joaquim B (1160 m) e Bom Retiro (960 m) como 'Região III' (1668 - 1944 °C) e Videira (774 m) como 'Região IV' (1945-2222°C), na Escala de Winkler (Winkler et al., 1974).

Agradecimentos

A CAPES e CNPq pelo suporte financeiro; a EPAGRI (Estações Experimentais de Videira e de São Joaquim) pela assistência técnica e aos viticultores, João Paulo Borges de Freitas (vinícola Villa Francioni), Maurício Carlos Grando (vinícola Villaggio Grando) e Emerson F. Suzin pelo uso de seções de seus vinhedos. Nós estendemos ainda nosso sincero agradecimento a Alessandro César Paviani, Valdir Bonin e Nei Carlos Santin pela assistência prestada na coleta das amostras e a Hamilton Justino Vieira e Cristina Pandolfo da EPAGRI-Florianópolis pela assistência na obtenção dos dados climáticos.

Referências Bibliográficas

AMERINE, M. A.; OUGH, C. S. Análisis de vinos y mostos. Zaragoza: Acribia, 1976. 158p.

AMERINE, M. A., BERG, H. W., KUNKEE, R. E., OUGH, C. S., SINGLETON, V. L.; WEBB, A. D. The Technology of Winemaking. 4th ed. Westport: AVI Publishing Company Inc, 1980. 794p.

BARBEAU, G.; MORLAT, R.; ASSELIN, C. Rélations entre précocité de la vigne et composition des baies de divers cépages du val de loire (France) - suite et fin. Progrès **Agrícole et Viticole**, v. 115, n. 5/6, p. 127-130, 1998.

- BONOMELLI, A.; MERCIER, L.; FRANCHEL, J.; BAILLIEUL, F.; BENIZRI, E.; MAURO, M. C. Response of grapevine defenses to UV-C exposure. American Journal of Enology and Viticulture, v. 55, n. 1, p. 51-59, 2004.
- BOULTON, R. B., V. L. SINGLETON, L. F. BISSON; KUNKEE, R. E. Principles and Practices of Winemaking. New York: Chapman and Hall, 1996. 604p.
- CANALS, R.; LLAUDY, M. C.; VALLS, J.; CANALS, J. M.; ZAMORA, F. Influence of ethanol concentration on the extraction of color and phenolic compounds from the skin and seeds of Tempranillo grapes at different stages of ripening. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 53, p. 4019-4025, 2005.
- COOMBE, B. G.; DUNDON, R. J.; SHORT, A. W. S. Indices of sugar acidity as ripeness criteria for winegrapes. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 31, p. 495 – 502, 1980.
- CRIPPEN, D. D.; MORRISON, J. C. The effects of sun exposure on the compositional development of Cabernet Sauvignon berries. American Journal of Enology and Viticulture, v. 37, n. 4, p. 235-242, 1986.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, 412p., 1999.
- FALCÃO, L. D.; DE REVEL, G.; PERELLO, M. C.; MOUTSIOU, A.; ZANUS, M. C.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. A survey of seasonal temperatures and vineyard altitude influences on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, C₁₃-norisoprenoids and the sensory profile of Brazilian Cabernet Sauvignon wines. Journal of Agricultural and Food **Chemistry,** v. 55, n. 9, p. 3605-36012, 2007.
- FALCETI, M. Le terroir. Qu'est-ce que qu'un terroir? Pourquoi 1'étudier? Pourquoi 1'enseigner ? **Bull. OIV,** v. 67, n. 2, p. 246-275, 1994.
- GALLANDER, J. F. Effect of grape maturity, on the composition and quality of Ohio Vidal Blanc wines. American Journal of Enology and Viticulture, v.34, p.139-141, 1983.
- GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanins: characterization and measurement with uv-visible spectroscopy. In: WROLSTAD, R.E. Current protocols in food analytical chemistry. New York: John Wiley & Sons, 2001. Unit. F1.2.1-13.
- GLORIES, Y. La couleur des vins rouges. 2ème partie. Mesure, origine et interpretation. Connaissance de la Vigne et du Vin, v. 18, p. 253–271, 1984.
- HUNTER, J. J.; DE VILLIERS, O. T., WATTS, J. E. The effect of partial defoliation on quality characteristics of Vitis vinifera L. cv. Cabernet Sauvignon grapes 1. Sugars, acids and pH. South African Journal Enolology and Viticulture, v. 12, n. 1, 1991.
- JONES, G. V.; DAVIS, R.E. Climate Influences on Grapevine Phenology, Grape Composition, and Wine Production and Quality for Bordeaux, France. American Journal of Enology and Viticulture, v. 51, 249-261, 2000.

- MUÑOZ, R.; PEREZ, J.; PSZCZOLKOWSKI, P.; BORDEU, E. Influencia del nivel de carga y microclima sobre la composición y calidad de bayas, mosto y vino de Cabernet Sauvignon. Ciencia e Investigación Agraria, v. 29, p.115-125, 2002.
- MUNSELL COLOR. Munsell Soil Color Charts; Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corp.: Baltimore, MD, 1954.
- NUZZO, V.; MATTHEWS, M. A. Response of fruit growth and ripening to crop level in dry-farmed Cabernet Sauvignn on four rootstocks. American Journal of Enology and Viticulture, v. 57, n. 3, 314-324, 2006.
- OIV. Office International de la Vigne et du Vin. Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts. Paris, 1990.
- PEREIRA, G. E.; GAUDILLERE, J. P.; VAN LEEUWEN, C.; HILBERT, G.; LAVIALLE, O.; MAUCOURT, M.; DEBORDE, C.; MOING, A.; ROLIN, D. ¹H NMR and chemometrics to characterize mature grape berries in four wine-growing areas in Bordeaux, France. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 53, p. 6382-6389, 2005.
- PEREIRA, G. E.; GAUDILLERE, J. P.; VAN LEEUWEN, C.; HILBERT, G.; MAUCOURT, M.; DEBORDE, C.; MOING, A.; ROLIN, D. ¹H NMR metabolite fingerprints of grape berry: Comparison of vintage and soil effects in Bordeaux grapevine growing areas. Analytica Chimica Acta, v. 563, p. 346–352, 2006.
- PETRIE, P.; CLINGELEFFER, P. Crop thinning (hand versus mechanical), grape maturity and anthocyanin concentration: outcomes from irrigated Cabernet Sauvignon (Vitis vinifera L.) in a warm climate. Australian Journal of Grape and Wine **Research,** v. 12, n. 1, p. 21-29, 2006.
- RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da Cv. Cabernet Sauvignon para elaboração de vinho tinto. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 22, n. 2, p. 192-198, 2002.
- ROBREDO, L. M.; JUNQUERA, B; GONZALEZ-SAN JOSE, M. L.; BARRON, L. J. R. Biochemical events during ripening of grape berries. Italian Journal of Food **Science**, v. 3, p. 173–180, 1991.
- RYAN, J. M.; REVILLA, E., Anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Tempranillo grapes at different stages of ripening. Journal of Agricultural and Food **Chemistry,** v. 51, p. 3372-3378, 2003.
- Seguin, G. Influence des terroirs viticoles sur la consitution et la qualité des vendages. Bull OIV, v. 56, n. 623, p. 3-18, 1983.
- TESIC, D.; WOLLEY, D. J.; HEWETT, E. W.; MARTIN, D. J. Environmental effects on cv Cabernet Sauvignon (Vitis vinifera L.) grown in Hawke's Bay, New Zealand. 1. Phenology and Characterisation of viticulturals environments. Australian Journal of **Grape and Wine Research,** v. 8, p. 15-26, 2001.

van LEEUWEN, C.; FRIANT, P.; CHONÉ, X.; TREGOAT, O.; KOUNDOURAS, S.; DUBOURDIEU, D. Influence of climate, soil and cultivar on terroir. Australian Journal of Grape and Wine Research, v. 55, n.3, p. 207-217, 2004.

van LEEUWEN, C.; SEGUIN, G. Incidences de l'alimentation en eau de la vigne, appréciée par l'état hydrique du feuillage, sur le développement de l'appareil végétatif et la maturation du raisin (Vitis vinifera L. variété Cabernet Franc, Saint-Emilion, 1990). Journal International des Sciences Vigne et Vin, v. 28, n. 2, p. 81-110, 1994.

WINKLER, A. J.; COOK, J. A.; KLIEWER, W. M.; LIDER, L. A.; General **Viticulture**, 2nd ed. California: University of California Press, 1974. 710p

CAPÍTULO 4

Caracterização da fração volátil de vinhos Cabernet Sauvignon de Santa Catarina, Brasil

Caracterização da fração volátil de vinhos Cabernet Sauvignon de Santa Catarina, Brasil

LEILA DENISE FALCÃO^{1*}, GILLES DE REVEL², MARIE CLAIRE PERELLO², LAURENT RIQUIER², JEAN PIERRE ROSIER³, ANTÔNIO AYRTON AUZANI UBERTI⁴, MARILDE T. BORDIGNON-LUIZ¹

¹Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos CAL/CCA/UFSC, Rodovia Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, 88034-001, Florianópolis-SC – BRASIL.

² UMR 1219 Œnologie, Université Victor Segalen Bordeaux 2, INRA, ISVV, Faculté d'Œnologie, 351 Cours de la Libération, F-33405 Talence, FRANÇA

³Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina (EPAGRI-SC)- Estação Experimental de Videira-BRASIL.

⁴Departamento de Engenharia Rural, CCA/UFSC. Rodovia Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, 88034-001, Florianópolis-SC – BRASIL.

Resumo

A fração volátil de vinhos varietais produzidos a partir de uvas Cabernet Sauvignon cultivadas em quatro diferentes locais no estado de Santa Catarina, Brasil [São Joaquim A (SJA), São Joaquim B (SJB), Bom Retiro (BR) e Videira (VID)] foi analisada em duas safras consecutivas. Um total de 52 compostos foi determinado nestes vinhos através de cromatografia em fase gasosa (CG-FID/FPD/MS). Entre estes, monoterpenos, C13norisoprenóides, fenóis voláteis, álcoois superiores, compostos sulfurados leves e pesados, acetatos, ácidos graxos e ésteres. Algumas características particulares no aroma varietal dos vinhos, principalmente em relação aos norisoprenóides e monoterpenos foram observadas. A variabilidade pedológica do solo foi considerada e os solos foram classificados como Cambisolo Húmico Alumínico (para locais de São Joaquim A, de São Joaquim B, e de Bom Retiro) e como Latossolo Vermelho Distroférrico (para o vinhedo de Videira). A determinação destes compostos voláteis representa uma abordagem inicial visando descrever o perfil aromático dos vinhos de Cabernet Sauvignon, recentemente produzidos em Santa Catarina.

Palavras-chave: vinho Cabernet Sauvignon; composição aromática; CG/FID/FPD/MS; Análise de Componentes Principais.

Introdução

O aroma é um dos fatores mais importantes na determinação da identidade e da qualidade de um vinho. Muitos fatores que influenciam o aroma do vinho são caracterizados não somente por seu impacto sensorial, mas também por análise química. Mais de 800 compostos diferentes compõem a fração volátil de um vinho, mas somente algumas dezenas são aromas ativos considerados para finalidades de diferenciação ("aromas ativos" = aqueles presentes em concentração acima do seu limiar de detecção olfativa em vinhos). Estes compostos pertencem a grupos muito heterogêneos tais como monoterpenos, álcoois superiores, ésteres e ácidos graxos, norisoprenóides, pirazinas, entre outros. Esta grande variedade de compostos voláteis é responsável pela complexidade e especificidade de um vinho e é influenciada por fatores específicos das áreas de produção da uva, tais como solo, clima, altitude do vinhedo e práticas enológicas. Nos últimos anos, o interesse na certificação geográfica de origem controlada de vinhos aumentou consideravelmente, uma vez que características como autenticidade e qualidade são freqüentemente associadas com determinada origem geográfica. A marca deste reconhecimento é uma outra etapa visada pela indústria vinícola com o intuito de distinguir regiões vinícolas específicas. A denominação de origem controlada (DOC) para produtos agrícolas foi introduzida a partir de regulamentos europeus oficiais; a DOC é principalmente associada a vinhos produzidos em regiões geográficas particulares, com as características típicas ligadas aos fatores naturais, ao ambiente e às tradições culturais da região (regulamento 1493 da comunidade européia 1999 do E. C.).

O Estado de Santa Catarina situa-se no sul do Brasil e é um recente produtor de uvas de Vitis vinifera (Merlot, Cabernet Franc, Syrah, Pinot noir, Chardonnay, entre outras) onde a variedade de Cabernet Sauvignon é a mais difundida. Os vinhos de Santa Catarina foram investigados primeiramente por Falção et al. (2007), ao nível de 2-metoxi-3-isobutil-pirazina (IBMP), norisoprenóides e perfil sensorial onde um efeito significativo da altitude do vinhedo e de temperaturas sazonais foi verificado. Contudo, pesquisas visando caracterizar um perfil mais amplo do aroma destes vinhos Cabernet Sauvignon necessitam ser realizadas visando sua caracterização, e a construção da identidade e do caráter deste recente terroir.

A identificação de compostos aromáticos do vinho e sua concentração relativa pode ser uma ferramenta útil para a diferenciação de vinhos provenientes de diferentes regiões e podem estabelecer critérios de genuinidade. Pesquisas têm sido realizadas visando identificar fatores capazes de influenciar a qualidade de uma safra (clima, terreno, solo, etc.), o 'efeito terroir'. Métodos quimiométricos multivariados são geralmente aplicados para interpretar e extrair a informação de uma matriz complexa de dados, como por exemplo, dados obtidos por técnicas instrumentais na análise de vinhos (Ballabio et al., 2006; Sperková e Suchánek 2005; Burati et al., 2004). O objetivo deste trabalho foi caracterizar a composição volátil de vinhos de Cabernet Sauvignon de quatro diferentes locais do Estado de Santa Catarina, Brasil. Aromas varietais, bem como, uma gama de compostos voláteis secundários foram analisados. Os resultados foram avaliados utilizando análise de componentes principais (ACP), usando CG-FID, CG-FPD e CG-MS. A taxonomia e a composição química dos solos foram também avaliadas.

Material e métodos

Área experimental e análises de solo

Parcela de vinhedos comerciais da variedade Cabernet Sauvignon localizados nas cidades de São Joaquim (A e de B), Bom Retiro e Videira, em Santa Catarina, Brasil, foram selecionados em termos de similaridade de porta-enxerto (Paulsen 1103), clone (R-5), idade das plantas (5-6 anos), sistema de condução do vinhedo (Manjedoura). Entretanto, em São Joaquim A o clone é desconhecido. Dentro do cada vinhedo, 30 plantas distribuídas em duas fileiras centrais foram selecionadas para avaliação da uva nas safras 2005 e 2006. A classificação taxonômica dos solos foi realizada utilizando levantamentos pedológicos anteriormente realizados (Universidade Federal de Santa Maria, 1973; Embrapa, 1999b) de acordo com parâmetros do Sistema Brasileiro de classificação de solos da Embrapa (Embrapa, 1999a) e as cores do solo foram determinadas por horizonte usando a cartilha de cor de Munsell (Munsell 1954).

Amostras de vinhos

Os vinhos foram elaborados como previamente relatado por Falção et al. (2007) (seção de material e métodos, Capítulo 5). Todas as amostras foram analisadas entre 14 e 20 meses depois da elaboração. As amostras 2004 e 2005 de vinho foram armazenadas a 5°C antes de ser analisadas na Faculdade de Enologia - Universidade de Bordeaux 2 (França).

Análises clássicas da uva e vinho

Análises clássicas que foram realizadas em amostras de uvas no momento da colheita e bem como nas amostras de vinhos seguiram os procedimentos descritos pela OIV (1990). Vinhos provenientes de quatro locais de Santa Catarina foram analisados com duas repetições, nas safras 2004 e 2005, totalizando 08 amostras. Os índices de maturação das uvas (IMs) foram calculados avaliando a relação sólidos solúveis totais (SST)/acidez total (AT) e SST x pH^2 .

Padrões internos e reagentes

Todos os padrões utilizados foram de pureza para cromatografia gasosa: 4-metil-2pentanol (Sigma-Aldrich-Chemie-GmbH, Alemanha), 3-octanol (Sigma, EUA), 4metilsulfanilfenol (Sigma, EUA), tiofeno (Sigma-Aldrich-chemie-GmbH, Alemanha), 2metoxi-3-metilpirazina (Aldrich Chemicals Co., Millwaukee, WI, EUA), 2-octanona (Sigma, EUA). Os solventes empregados foram: diclorometano (ultra-high-purity, Merck, Darmstadt, Alemanha) éter dietílico (óxido de dietila) (99.7 %, SDS, France), isohexano (99.7 %, SDS, France) e etanol (99.9 %, Merck, Alemanha).

Análises de compostos voláteis

Álcoois superiores, acetaldeído, metanol, ácidos graxos C4-C12, os ésteres etílicos de ácidos graxos livres, acetatos de álcoois superiores e ésteres, álcoois-C6 e aldeídos-C6 foram determinados por CG-FID. Fenóis voláteis, monoterpenos livres, C13-norisoprenóides e dimetil-4-hidroxi-3-furanona (furaneol) foram determinados por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectroscopia de massa (CG-MS).

Condições da extração das amostras

Exceto para álcoois superiores onde uma destilação prévia foi executada antes da injeção da amostra, e para compostos sulfurados leves, onde a técnica de espaço de cabeça (headspace) foi empregada para extração da amostra, todas as demais análises foram executadas empregando extrações líquido-líquido com solventes apropriados. As amostras de vinho foram extraídas três vezes com éter:isohexano (1:1, v:v) (com 4, 2 e 2 mL) (para ésteres, ácidos graxos e aldeídos) ou diclorometano (demais compostos voláteis) agitando cada extração por 5 minutos. As fases orgânicas foram coletadas por decantação e uma emulsão estável foi formada, a partir da quebra parcial das fases efetuada por uma agitação suave em agitador magnético. A determinação dos diferentes compostos foi feita em duas repetições.

CG-FID

Determinação de álcoois superiores, acetaldeído e metanol

Cinquenta mL do vinho foram destilados (Gibertini distillatory, BT 10D, Itália) e 5 mL do extrato destilado de vinho foram adicionados de 50 μL de 4-metil-2-pentanol (10 g/L, em solução hidroalcóolica 50 % de etanol) como o padrão interno. Um cromatógrafo a gás Agilent tecn. 5890 série II equipado com um detector de ionização de chama (FID), um injetor automático (5890 série II) e uma coluna capilar CP-WAX 57 CB (50 m x 0.25 mm x 0.20) (Varian, Les Ullys, France) foi usado. A amostra (0,4 µL) foi injetada em modo split (split: 1/60). A pressão de gás de arraste (hidrogênio 5.0) foi de 18 psi, seguindo uma velocidade linear de 1.5 mL/minute. O programa de temperatura empregado foi o seguinte: 5 minutos a 40°C, aumentando 4 °C/minuto até 100°C e mantido o nesta temperatura por 0 minutos. A temperatura do injetor e do detector foi de 200 e 240°C, respectivamente.

Determinação de ácidos graxos C4-C12, ésteres de etila, acetatos de álcoois, aldeídos-C6 e álcoois-C6.

Duzentos µL da solução de 3-octanol (400 mg/L em etanol 50%) e 300 µL de uma solução de ácido orto-fosfórico (1/3) foram adicionados em 50 mL de vinho. A amostra foi extraída com éter:isohexano (1:1, v:v). Um cromatógrafo a gás Carlo Herba HRCG 5300 (Thermo Separation Products, Courtabœuf, France), equipado com um detector FID e uma coluna capilar FFAP (BP 21, 50 m x 0.32 x 0.25; SGE, Courtabœuf, France) foi usado. Dois microlitros do extrato de amostra foram injetados em modo split/splitless (divisão: 30 mL/minute e tempo split: 0,5 minuto). A pressão do gás de arraste (Hidrogênio 5,0) foi 8 psi seguindo uma velocidade linear de 1,5 mL/minuto. Programa de temperatura: 5 minutos a 40°C, aumentando 2 °C/minuto até atingir 220°C e mantido nesta temperatura por 25 minutos. A temperatura do injetor e do detector foi de 200 e 250°C, respectivamente.

CG-MS

Fenóis voláteis

Duzentos µL de dodecanol (674 mg/L em etanol 50%) foram adicionados à 50 mL de vinho. Um cromatógrafo a gás Agilent tecn. 6890 série II acoplado a espectroscopia de massas (Agilent tecn. 5972) e equipado com uma coluna capilar FFAP (BP 21: 50 m x 0,32 milímetros x 0,25 µm, SGE, Courtabœuf, France) e um injetor automático (HP 6890 Series Injetor) foram usados. Dois µL da amostra foram injetados. O programa da temperatura do forno foi: 1 minuto a 40°C, aumentado em 3 °C/minuto de 40 a 220°C e mantendo nesta temperatura por mais 15 minutos. A identificação dos compostos em CG-MS foi confirmada comparando seus espectros de massa em modo SCAN (biblioteca NBS75K). A quantificação foi realizada no modo SIM (single ion monitoring), selecionando os seguintes íons: m/z = 91,137 e 152 para o 4-etilgaiacol; m/z=107 e 122 para o 4-etilfenol; m/z=107, 135 e 150 para o 4-vinilgaiacol, m/z=91 e 120 para o 4-vinilfenol e m/z= 83 para o dodecanol (padrão interno).

Determinação de monoterpenos livres

Duzentos µL de 3-octanol (400 mg/L em etanol 50%) foram adicionados a 50 mL de vinho. A amostra foi extraída com éter-isohexano (1:1, v:v). Dois microlitros do extrato de vinho foram injetados usando o injetor automático no modo splitless. Utilizou-se o mesmo cromatógrafo a gás e a mesma coluna, mencionados acima para fenóis voláteis. O injetor splitless/split foi aquecido a 250 °C com uma divisão de 30 mL/minuto e um tempo de split de 0,5 minutos. A temperatura do detector foi de 280°C. A pressão do gás de arraste (Hélio 5,6 Alphagaz) foi 20 psi, seguindo uma velocidade linear de 4,1 mL/minuto. O programa da temperatura do forno foi: 1 minuto a 40°C, aumentado em 3 °C/minuto de 40 a 200°C e mantendo nesta temperatura por mais 30 minutos. A quantificação foi realizada no modo SIM (single ion monitoring), selection and os seguintes ions: m/z = 41, 55, 59, 61, 67, 69, 71, 79,82, 83, 93, 106, 121 e 135 para o linalol, α-terpineol, β-citronelol e nerol. A integração dos picos foi feita com todos os íons, exceto para a quantificação do geraniol, que foi realizada usando o íon m/z = 93, sendo neste caso o 3-octanol quantificado com íon m/z = 83.

Determinação de furaneol

Utilizou-se a metodologia de Guedes de Pinho e Bertrand (1995), com adaptações. Dez µL da solução de padrão interno 2-octanona (2.0 g/L em etanol 50%) foi adicionado a 50 mL de vinho. As amostras foram extraídas com diclorometano. Utilizou-se o mesmo cromatógrafo a gás e a mesma coluna, mencionados acima para fenóis voláteis. Dois microlitros do extrato de vinho foram injetados usando um injetor automático em modo splitless. O injector splitless/split foi aquecido a 250 °C com uma divisão de 30 mL/minuto e tempo split de 0,5 minutos. A temperatura do detector foi de 250°C. A pressão de gás de arraste (Hélio 5,6) foi 20 psi, seguindo uma velocidade linear de 4,1 mL/minute. O programa da temperatura do forno foi: 5 minutos a 60°C, aumentado em 3 °C/minuto de 60 a 200°C e mantida esta temperatura por mais 15 minutos. Todos os espectros de massa foram adquiridos em modo de impacto eletrônico (Ei = eV 70). A identificação dos compostos em CG-MS foi confirmada comparando seus espectros de massa em modo SCAN (biblioteca NBS75K). A

quantificação foi realizada em modo SIM, selecionando os seguintes íons: m/z = 57, 85 e 128 como qualificadores e m/z = 128 para quantificar o furaneol.

Determinação de C13-norisoprenóides

Utilizou-se a metodologia descrita por Kotseridis et al. (1998), com adaptações de Falcão et al. (2007). Utilizou-se o mesmo cromatógrafo a gás e a mesma coluna, mencionado para determinação de fenóis voláteis. A identificação dos compostos em CG-MS foi confirmada comparando seus espectros de massa em modo SCAN (biblioteca NBS75K) (para β -damascenona) e seus tempos de retenção em relação aos padrões (para α - e β -iononas). Os compostos foram quantificados em modo SIM: íons m/z = 124, 126 e 109 para o 2-metoxi-3metil pirazina (padrão interno), m/z = 121 e 192 para α -ionona, m/z = 177 para a β -ionona e m/z = 121 e 190 para a β -damascenona. Os íons 124, 121 e 177 foram usados para a quantificação e os íons 151, 126, 109, 190 e 192 foram usados como qualificadores. Todos os espectros de massa foram adquiridos em modo de impacto eletrônico (Ei = eV 70). A faixa de massas avaliada foi de 50 a 600 m/z.

CG-FPD

Determinação de compostos sulfurados pesados (ponto de ebulição > 90°C)

Utilizou-se a metodologia desenvolvida por Beloqui e Bertrand (1995), com adaptações. A extração foi realizada com 50 mL de vinho adicionados de 50 µL de uma solução de 4-(metilsulfanil)fenol a 702 mg/L (em 50 % de etanol), padrão interno, de 200 μL de di-terc-butil metil fenol (BHT) a 1,1 mg/L, e de 300 µL de H₃PO₄ 1/3 (v/v em água miliQ). A extração da amostra foi realizada com duas extrações consecutivas utilizando 5 mL de diclorometano em cada (5 minutos de agitação para cada extração). O extrato foi seco com 5,0 g sulfato de sódio anidro e concentrado sob fluxo de nitrogênio a um quarto do seu volume inicial. Dois µL de extrato de vinho foram injetados em cromatógrafo a gás Agilent 6890, série II acoplado a um detector de fotometria de chama (FPD). A coluna foi do tipo FFAP (BP 21: 50 m x 0.32 milímetro x 0, 25 µm, SGE, Courtabœuf, France). O programa da temperatura do forno foi: 1 minuto a 40°C, aumentado 3°C/minuto de 40 °C a 220°C, mantendo a rampa final por mais 20 minutos. O gás de arraste foi o Hidrogênio (18,06 psi; 2mL/minuto). O a injeção ocorreu em modo splitless: o tempo splitless foi de 20 s e o tempo de splitless 30 mL/minuto. A temperatura do injetor e do detector foi de 250 e 220°C, respectivamente.

Determinação compostos sulfurados leves (ponto de ebulição < 90°C)

Compostos sulfurados leves foram identificados e quantificados utilizando 100 mL de vinho adicionados de 100 µL tiofeno (padrão interno) a 309 mg/L em um frasco de 125 mL, específico para extração headspace. O frasco foi coberto com uma tampa de silicone e fechado hermeticamente com uma cápsula de metal. Após 24 horas sob abrigo de luz e à temperatura de 22 °C, um mL da fase gasosa foi injetado de acordo com o método do headspace. Utilizou-se um cromatógrafo a gás (Agilent 5890) acoplado a um detector de FPD. A coluna foi do tipo HP 5 (30 µm x 5 m x 0,53 mm). A temperatura do forno foi mantida a 32°C por um minuto e programada para elevar 2 °C/minuto até atingir 80 °C; e em uma taxa final de 10 °C/minuto, de 80 a 180 °C. O gás de arraste foi o hidrogênio 5,0 (1,5 mL/minuto). A taxa de fluxo de chama foi de 65 mL/minuto e uma mistura de nitrogênio/oxigênio (80/20) a 80 mL/minuto foi usada. O gás de composição foi o nitrogênio 4,6 a 45 mL/minuto. O injetor e o detector operaram a 70 e 150°C, respectivamente.

Estudo da repetibilidade de métodos

O estudo da repetibilidade dos métodos foi baseado em seis determinações consecutivas para seis extrações realizadas em uma mesma amostra de vinho. Os resultados da repetibilidade de todos os métodos foram considerados satisfatórios o e os coeficientes de variação destes são apresentados na Tabela 3.

Análise estatística

O programa usado para ANOVA, análise da correlação e análises de componentes principais (ACP) foi o Statistica 6.0 (2001) (StatSotft Inc., Tulsa, OK, EUA). ACP é uma técnica utilizada para reconhecer grupos de amostras, e é extensivamente utilizada para visualizar tendências subentendidas em uma matriz M de dados que consiste de n objetos definidos por m variáveis.

Resultados e Discussão

Descrição dos solos

De acordo com a classificação do Sistema Brasileiro de Classificação de solos da Embrapa (Embrapa, 1999a,b), o solo do vinhedo de Videira é classificado como Latossolo Vermelho Distroférrico. Os solos do vinhedo de Videira têm o basalto como o material da origem e o relevo varia bastante; as altitudes oscilam entre 700-800 m. Estes solos são muito profundos, de coloração vermelho intensa (2,5YR4/6, cartilha de cor de solos de Munsell), muito argilosos e bem drenados. Possuem transição difusa entre horizontes, com ausência de gradiente textural e de cerosidade. Nos demais vinhedos (SJA, SJB e BR) o tipo de solo é classificado como Cambisolo Húmico Alumínico, apresentando transição difusa entre horizontes, com ausência de gradiente textural e de cerosidade. O material de origem do solo é rocha sedimentada e as altitudes oscilam entre 900 e 1100 m. A coloração varia de cinza a cinza escuro (10YR/2/1, cartilha de cor de solos de Munsell). Todos os vinhedos apresentaram solos bem drenados, com consistência macia, friável, 'plástica', com alta capacidade de retenção de água e ausência de pedras. Em circunstâncias naturais, é um solo com pouca disponibilidade dos nutrientes, acidez elevada e com caráter de alumínico. Entretanto, após a correção tornaram-se solos epitróficos (Tabela 1).

Tabela 1 – Análises físico-químicas realizadas nos solos dos diferentes vinhedos.

				Amostras	de solos			
Análises*	São Jo	Camb		aquim (B)		Retiro	Vern Distro	ssolo nelho férrico eira
	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm
Argila (%)	31,0	33,0	48,0	70,0	31,0	33,0	70,0	72,0
Matéria orgânica (%)	7,0	5,8	5,2	3,3	5,6	4,7	4,1	4,1
pН	5,9	5,3	6,1	5,2	6,1	5,2	5,4	5,1
Fósforo (mg/kg)	3,2	1,8	3,7	1,0	10,1	4,6	2,8	20,0
Potássio (mg/kg)	165,0	77,0	209,0	63,0	247,0	116,0	142,0	98,0
Magnésio (mg/kg)	5,5	3,5	4,2	1,6	4,1	2,0	3,6	2,5
Alumínio(mg/kg)	0,0	1,4	0,0	0,8	0,0	2,5	0,0	1,2
Cálcio (mg/kg)	10,5	5,5	9,9	3,6	13,2	5,0	5,6	4,1
Soma das bases (Ca + Mg + H)	16,4	9,2	14,6	5,4	17,9	7,3	9,7	6,8
Saturação das bases (Ca + Mg + H)	64,0	51,0	68,0	51,0	71,0	46,0	56,0	36,0
Capacidade de troca iônica	25,5	18,1	21,4	10,5	25,1	15,9	16,5	19,1
* realizadas em maio	de 2005	•						

Os resultados das análises de pH mostram valores ligeiramente ácidos e ácidos na superfície dos solos para todo o de local (Tabela 1). Os índices de matéria orgânica e de potássio na superfície dos solos foram consideravelmente mais elevados para Bom Retiro e São Joaquim B, em relação aos solos dos demais vinhedos, aumentando a fertilidade de solo; conseqüentemente, a nutrição das plantas pode ser maior nestes locais. O potássio apresenta uma influência positiva no rendimento, no vigor e na resistência da planta a períodos de seca (Chone et al., 2001). A textura da argilo-siltosa dos Cambisolos e a textura siltosa do Latossolo contribuem para uma alta capacidade de retenção de água.

Análises clássicas realizadas nas uvas

A Tabela 2 mostra os resultados de algumas análises clássicas realizadas nas uvas no momento da colheita.

Tabela 2 – Análises químicas do mosto de uvas C. Sauvignon na ocasião da colheita (safras 2004 e 2005).

		An	iálises clássi	icas	
Amostras	pН	AT (g/100 mL)	SST (°Brix)	SST/AT	SST x pH ²
Safra 2004	_				
São Joaquim (A)	3,68	0,57	21,7	38	294
São Joaquim (B)	3,69	0,65	20,3	31	276
Bom Retiro	3,66	0,65	22,0	34	295
Videira	3,50	0,70	21,0	26	257
Safra 2005					
São Joaquim (A)	3,53	0,71	22,0	31	274
São Joaquim (B)	3,80	0,67	23,5	35	339
Bom Retiro	3,79	0,82	21,0	26	302
Videira	3,57	0,85	21,5	25	274

^{*} Análises feitas na colheita. AT = acidez total expressa em g/100 mL de ácido tartárico; SST= sólidos solúveis totais.

Os ácidos orgânicos permanentes predominantes na uva são o ácido tartárico e o ácido málico, que contribuem com 90 % da acidez total da uva; valores de acidez menores do que 1,00 são desejados na colheita; os resultados encontrados nesta pesquisa mostram que a acidez total do mosto de uvas oscilou entre 0,57-0,85 g/100 mL. Os resultados de SST (maiores de 20 °Brix) indicam que esta variedade de uva alcançou um estágio avançado de maturação, como confirmado pelos altos índices de maturação de SST/AT (ideal: 30-38) e SST x pH² (ideal: 202-266) (Tabela 2).

Em relação à composição química dos vinhos analisados, de modo geral, estes finalizaram a fermentação malolática (valores de ácido málico entre 0,04 e 0,14 g/L), exceto os vinhos de Videira na safra 2004 (valores de ácido málico maiores do que 0,2 g/L). A acidez volátil dos vinhos oscilou entre 0,5 e 0,9 mg/L (em ácido acético). Os valores de pH dos vinhos variaram de 3,7 a 4,0 e a acidez total de 4,8 a 5,4 (g/L de ácido tartárico), em 2004 e 2005, respectivamente. O índice alcoólico encontrado nestes vinhos foi elevado, variando de 12,8 a 13,5 % (maiores informações na no Capítulo 5).

Resultados das análises de cromatografia em fase gasosa

O perfil aromático dos vinhos Cabernet Sauvignon dos diferentes locais do estado de Santa Catarina é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição volátil de vinho Cabernet Sauvignon do Estado de Santa Catarina, Brasil (safras 2004 e 2005).

	•			Safra	2004							Safra	a 2005											
_	SJ (A	A)	SJ	(B)	BR		VII)	SJ	(A)	SJ	(B)	В	R	VI	D	VC (%)							
Compostos em mg/L	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD								
Acetaldeído	54,3 a	8,8	64,1 b	7,2	28,8 c	9,20	64,8 b	6,0	96,4 a	6,59	69,0 b	8,2	68,2 b	8,3	126,6 c	5,0	10							
Metanol	207 a	11,1	174 b	4,4	158 c	1,7	181 b	14,6	226 a	9,8	214 b	5,1	179 с	3,6	162 d	12,1	9							
2-Butanol	Nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd		nd									
1-Propanol	21,5 a	2,0	24,4 a,b	5,0	24,6 a,b	4,8	27,5 c	1,1	42,3 a	3,1	33,8 b	5,6	22,2 c	3,9	22,3 c	0,9	3							
2-Metil-1-propanol	75,2 a	18,0	68,3 b	24,3	76,3 a	5,2	75,6 a	4,3	61,0 a	13,8	69,2 b	28,4	80,1 c	6,1	54,8 d	3,5	5							
1-Butanol	1,6 a,b	0,5	1,7 a	0,0	1,50 b	0,0	2,1 c	0,3	1,4 a	0,8	1,5 b	0,2	1,9 c	0,1	1,4 a,b	0,2	6							
2-Metil-1-butanol	80,3 a	6,9	82,1 a,b	6,5	82,7 b	11,2	81,3 a,b	2,6	61,3 a	8,1	68,9 b	5,8	90,3 c	10,0	67,6 b	1,5	5							
3-Metil-1-butanol	266 a	79	284 b	18	293 с	90	258 d	25	204 a	68	234 b	16	355 с	80	228 b	19	4							
Σ álcoois superiores	444,6 a	100,4	460,5 a	107,1	478,1 a	110,5	444,5 a	96,7	370,0 a	74,93	407,4 a	86,9	549,5 b	134,7	374,1 a	85,7								
2-fenilletanol	42,7 a	8,1	57,0 a	17,7	90,2 a	63,8	78,9 a	5,6	24,7 a	8,9	129,0 b	23,3	55,2 c	2,8	86,8 d	4,9	8							
1-Hexanol	1,9 a	0,1	2,2 a	0,2	0,6 b	0,1	2,3 a	0,7	1,7 a	0,3	1,3 a	0,4	0,5 b	0,1	1,3 a	0,3	3							
Trans-2-hexenal	τ		τ		τ		τ		τ		τ		τ		τ		2							
Cis-3-hexen-1-ol	τ		τ		τ		τ		τ		τ		τ		τ		6							
Trans-2-hexen-1-ol	τ		τ		τ		τ		τ		τ		τ		τ		5							
Acetato de isoamila	0,5 a	0,0	0,5 a	0,0	3,0 b	0,3	0,4 a	0,3	0,3 a	0,1	0,8 b	0,1	1,8 c	0,2	0,8 b	0,2	3							
Acetato de hexila	Nd		nd		0,0	0,0	nd		nd		nd		0,0	0,0	nd		11							
Acetato de feniletila	0,0 a	0,0	0,0 a	0,00	0,2 b	0,0	nd		0,0 a	0,0	0,1 a	0,0	0,2 a	0,0	0,1 a	0,0	28							
Σ acetatos de álcoois	0,5 a	0,3	0,5 a	0,3	3,3 b	1,6	0,4a	0,2	0,3 a	0,2	0,9 b	0,4	2,0 с	0,9	0,9 b	0,4								

Tabela 3 (continuada)									-								
_				Safra	a 2004							Safra	2005				
_	SJ (A	A)	SJ ((B)	BR		VII)	SJ	(A)	SJ ((B)	ВІ	₹	VI	D	VC (%
Compostos em mg/L	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	
Butirato de etila	6,2 a	0,2	4,6 a	5,34	5,9 a	0,2	11,8 b	1,1	4,0 a	1,0	6,4 b	1,0	5,5 c	0,5	7,4 d	1,8	9
Lactato de etila	105,0 a	32,9	183,7 b	11,1	130,8 a,b	5,2	165,7 a,b	13,1	71,0 a	19,9	114,0 b	31,5	52,4 c	20,4	152,9 d	35,9	6
Dietil succinato	10,7 a	2,2	13,7 a	1,1	1,0 b	0,3	10,7 a	3,40	1,5 a	0,6	4,2 b	1,5	0,6 c	0,2	3,9 b	1,6	4
Hexanoato de etila	0,3 a	0,04	0,4 a	0,0	0,3 a	0,0	0,2 b	0,0	0,4 a	0,05	0,29 a	0,1	0,2 a	0,01	0,2 a	0,1	2
Octanoato de etila	0,4 a,b	0,0	0,5 b,c	0,1	0,5 c	0,1	0,2 a	0,1	0,3 a	0,0	0,7 b	0,1	0,3 с	0,2	0,3 a,c	0,0	6
Decanoato de etila	0,1 a	0,0	0,01 a	0,1	0,2 a	0,0	0,1 a	0,0	0,1 a	0,1	0,3 b	0,0	0,2 c	0,0	0,1 a,c	0,0	27
Dodecanoato de etila	0,0 a	0,0	nd		nd		0,0 a	0,0	0,0 a	0,0	0,0a	0,0	0,0 a	0,0	0,0 a	0,0	48
Σ C6 - C12 ésteres etílicos de ácidos graxos	0,8 a	0,2	0,9 a	0,2	1,0 a	0,2	0,6 b	0,1	0,60 a	0,12	1,15 b	0,28	0,71 a	0,13	0,61 a	0,11	
Ácido isobutírico	13,5 a	2,7	15,6 a	6,1	13,9 a	1,2	12,1 a	0,4	8,0 a	3,1	5,6 b	2,3	13,3 с	0,7	11,5 d	0,6	31
Ácido butírico	11,4 a	0,6	18,4 b	0,6	8,2 c	0,2	33,7 d	9,2	5,2 a	3,0	15,3 b	2,5	9,4 c	3,5	14,7 b	6,2	7
Ácido isovalérico	9,3 a	1,0	10,6 a	0,8	8,8 a	2,9	20,8 b	7,3	3,5 a	2,64	11,5 b	1,3	8,0 c	1,9	10,6 b	5,3	5
Σ ácidos C4-C5	34,2 a	2,3	44,7 a,b	4,8	30,9 a	3,1	66,6 b	10,2	16,7 a	2,3	32,4 b	4,9	30,7 b,c	2,72	36,8 d	2,2	
Ácido hexanóico	2,7 a,b	0,1	3,6 b	0,0	3,4 b	0,9	1,2 a	0,5	1,8 a	0,4	2,6 b,c	0,4	3,2 c	0,3	2,1 a,b	0,5	3
Ácido octanóico	3,6 a	0,7	5,2 a	0,7	3,9 a	0,3	3,2 a	0,6	2,4 a	0,8	4,3 b	0,5	4,3 b	0,5	2,5 a	0,5	1
Ácido decanóico	1,0 a	0,0	1,4 b	0,0	1,6 b	0,2	0,5 с	0,5	0,7 a	0,1	2,5 b	0,2	2,1 b	0,4	1,2 a	0,4	5
Ácido dodecanóico	0,0 a	nd	0,0 a	nd	0,0 a	0,0	0,0 a	0,0	0,0 a	0,0	0,1 b	0,0	0,0 с	0,0	0,0 a	0, 0	29
Σ ácidos C6-C12	7,2 a,b	1,6	10,2 a	2,3	8,9 b	1,8	5,0 a	1,4	4,9 a	1,1	9,4 b	1,7	9,7 b	1,8	5,78 c	1,1	

Tabela 3 (continuada)																
			Safra	a 2004							Safra	2005				
SJ ((A)	SJ	(B)	BR		VII)	SJ ((A)	SJ (B)	В	R	VI	D	VC (%)
χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	
3,1 a	0,3	0,3 b	0,1	nd		0,4 b	0,1	1,4 a	0,1	nd		nd		1,2 a	0,1	4
1,9 a	0,3	0,2 b	0,1	0,1 b	0,0	0,9 с	0,1	0,9 a	0,1	0,1 b	0,0	0,6 a,b	0,0	1,8 c	0,2	3
23,1 a	7,9	2,7 b,c	0,3	0,5 с	0,1	18,7 a,b	1,0	10,4 a	2,69	5,6 a	0,2	2,9 a	0,0	22,7 b	3,34	6
3,2 a,b	1,0	6,2 b	0,8	2,1 a	0,4	10,3 с	0,9	5,2 a	0,39	2,6 b	0,4	0,3 с	0,1	4,4 a	0,6	4
17,9 a	3,2	17,8 a	0,27	29,9 b	2,6	13,0 a	0,0	22,6a	3,38	nd		19,6 a	4,19	nd		16
47,9 a	0,70	59,9 b	0,10	124,52 c	4,0	nd		40,0 a	4,55	94,9 b	0,1	111,4 c	0,3	55,9 d	0,2	6
20,7 a	1,40	20,8 a	0,30	17,9 a	0,7	25,9 b	0,1	19,6 a	5,7	15,7 a	0,45	16,04 a	0,3	19,6 a	0,6	10
nd		nd		16,7 a	1,2	8,1 b	0,1	8,6 a	1,0	9,7 a	0,43	16,69 b	0,5	nd		14
1866 a	391,4	1687 a	18,1	1878 a	20,6	1688 a	16,9	1448 a	231,8	1821 a	30,7	1904 a	7,5	1849 a	1,8	2
98,6 a	1,2	125,2 b	0,25	161,0 с	6,1	202,7 d	3,9	121,1 a	5,3	163,1 b	2,70	136,7 с	3,2	170,7 b	0,5	8
nd		0,4 a	0,62	1,0 a	0,0	0,9 a	0,0	0,6 a	0,1	1,0 b	0,1	1,0 b	0,1	1,0 b	0,0	16
0,9 a	0,0	nd		0,8 a	0,1	0,5 a	0,3	0,5 a	0,03	nd		nd		0,6 b	0,0	11
111,5 a	2,1	334,5 b	20,5	252,6a,b	3,9	314,9 b	91,7	189,7 a	5,4	184,6 a	6,6	250,7 b	9,0	346,9 с	4,3	7
5,0 a	1,23	8,44 b	2,31	6,04 c	2,10	7,0 d	2,3	5,1 a	2,3	10,6 b	2,3	5,13 a	1,3	11,3 b	1,4	4
4,0 a	1,67	34,7 b	1,3	11,0 с	3,4	12,0 d	3,3	14,2 a	3,32	4,7 b	1,8	7,8 c	0,81	4,9 b	1,0	4
4,2 a	2,0	5,0 b	2,0	5,9 c	2,1	7,9 d	2,6	4,15 a	1,90	7,2 b	2,1	4,1 a	1,1	6,6 b	1,0	4
4,2 a	2,1	2,0 b	1,1	2,9 с	1,9	0,9 d	0,2	3,74 a	1,12	5,2 b	1,9	4,1 a,c	0,9	4,9 b,c	1,2	4
	3,1 a 1,9 a 23,1 a 3,2 a,b 17,9 a 47,9 a 20,7 a nd 1866 a 98,6 a nd 0,9 a 111,5 a 5,0 a 4,0 a 4,2 a	3,1 a 0,3 1,9 a 0,3 23,1 a 7,9 3,2 a,b 1,0 17,9 a 3,2 47,9 a 0,70 20,7 a 1,40 nd 1866 a 391,4 98,6 a 1,2 nd 0,9 a 0,0 111,5 a 2,1 5,0 a 1,23 4,0 a 1,67 4,2 a 2,0	X SD X 3,1 a 0,3 0,3 b 1,9 a 0,3 0,2 b 23,1 a 7,9 2,7 b,c 3,2 a,b 1,0 6,2 b 17,9 a 3,2 17,8 a 47,9 a 0,70 59,9 b 20,7 a 1,40 20,8 a nd nd 1866 a 391,4 1687 a 98,6 a 1,2 125,2 b nd 0,4 a 0,9 a 0,0 nd 111,5 a 2,1 334,5 b 5,0 a 1,23 8,44 b 4,0 a 1,67 34,7 b 4,2 a 2,0 5,0 b	SJ (A) SD χ SD 3,1 a 0,3 0,3 b 0,1 1,9 a 0,3 0,2 b 0,1 23,1 a 7,9 2,7 b,c 0,3 3,2 a,b 1,0 6,2 b 0,8 17,9 a 3,2 17,8 a 0,27 47,9 a 0,70 59,9 b 0,10 20,7 a 1,40 20,8 a 0,30 nd nd 1866 a 391,4 1687 a 18,1 98,6 a 1,2 125,2 b 0,25 nd 0,4 a 0,62 0,9 a 0,0 nd 111,5 a 2,1 334,5 b 20,5 5,0 a 1,23 8,44 b 2,31 4,0 a 1,67 34,7 b 1,3 4,2 a 2,0 5,0 b 2,0	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	SJ (A) SJ (B) BR χ SD χ SD $3,1$ a $0,3$ $0,3$ b $0,1$ $0,1$ b $1,9$ a $0,3$ $0,2$ b $0,1$ $0,1$ b $0,0$ $23,1$ a $7,9$ $2,7$ b,c $0,3$ $0,5$ c $0,1$ $3,2$ a,b $1,0$ $6,2$ b $0,8$ $2,1$ a $0,4$ $17,9$ a $3,2$ $17,8$ a $0,27$ $29,9$ b $2,6$ $47,9$ a $0,70$ $59,9$ b $0,10$ $124,52$ c $4,0$ $20,7$ a $1,40$ $20,8$ a $0,30$ $17,9$ a $0,7$ 1866 a $391,4$ 1687 a $18,1$ 1878 a $20,6$ $98,6$ a $1,2$ $125,2$ b $0,25$ $161,0$ c $6,1$ $0,9$ a $0,0$ $0,4$ a $0,62$ $1,0$ a $0,0$ $0,9$ a $0,0$ $0,0$ $0,0$ $0,0$ $0,0$ $0,0$ $0,0$ $0,0$ <	χ SJ (B) BR VII χ SD χ SD χ 3,1 a 0,3 0,3 b 0,1 nd 0,4 b 1,9 a 0,3 0,2 b 0,1 0,1 b 0,0 0,9 c 23,1 a 7,9 2,7 b,c 0,3 0,5 c 0,1 18,7 a,b 3,2 a,b 1,0 6,2 b 0,8 2,1 a 0,4 10,3 c 17,9 a 3,2 17,8 a 0,27 29,9 b 2,6 13,0 a 47,9 a 0,70 59,9 b 0,10 124,52 c 4,0 nd 20,7 a 1,40 20,8 a 0,30 17,9 a 0,7 25,9 b nd nd 16,7 a 1,2 8,1 b 1866 a 391,4 1687 a 18,1 1878 a 20,6 1688 a 98,6 a 1,2 125,2 b 0,25 161,0 c 6,1 202,7 d nd 0,4 a 0,62 1,0 a 0,0 <td>$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td> <td>$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td> <td>$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$</td> <td>$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td> <td>$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$</td> <td>SJ (A) SJ (B) BR VID SJ (A) SJ (B) BB χ SD χ</td> <td>$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$</td> <td>SJ (A) SJ (B) BR VID SJ (B) SJ (B) BR VID SJ (B) SJ (B) SJ (B) R VID VID SJ (B) SJ (B) R VID NA SJ (B) R 7,8 0.0 4,9 A SD (D) NA NA NA <th< td=""><td>$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$</td></th<></td>	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	SJ (A) SJ (B) BR VID SJ (A) SJ (B) BB χ SD χ	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	SJ (A) SJ (B) BR VID SJ (B) SJ (B) BR VID SJ (B) SJ (B) SJ (B) R VID VID SJ (B) SJ (B) R VID NA SJ (B) R 7,8 0.0 4,9 A SD (D) NA NA NA <th< td=""><td>$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$</td></th<>	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$

Tabela 3 (continuada)	_			·		·	·		·	·														
				Safra	2004							Safra	2005											
_ 	SJ (A	A)	SJ	(B)	BR		VI	D	SJ	(A)	SJ((B)	ВІ	₹	VII)	VC (%)							
Compostos em μg/L	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD	χ	SD								
Geraniol	3,2 a	0,56	0,42 b	0,1	5,8 c	0,4	1,0 d	0,3	3,28 a	0,31	2,0 b,c	0,2	3, a,b	0,1	1,72 c	0,1	4							
Σ monoterpenos livres	20,7 a	0,6	50,5 b	14,1	31,8 с	2,9	28,7 a,c	4,8	30,5 a	4,6	29,7 a	3,2	24,1 a	1,8	29,3 a	3,5								
Compostos em ng/L																								
α-Ionona	66,3 a	8,1	68,2 a	15,7	162,2 b	6,0	75,1 a	2,6	89,4 a	0,9	13,2 b	1,7	180,1 c	7,3	89,1 a	7,5	12							
β-Ionona	144,1 a	4,7	174,4 a	21,7	83,2 b	8,0	195,3 a	9,4	139,3 a	1,0	114,0 b	4,21	98,2 c	1,5	142,2 a	6,0	6							
β-Damascenona	17196 a	1906	7771 b	6525,8	13331 a	473,4	16496 a	1057,8	16571 a	1110.6	9483 b	365.9	14352 b	249,0	14720 b	198,3	3							

SJ (A) = vinhos São Joaquim (A); SJ (B) = vinhos São Joaquim (B); BR = vinhos Bom Retiro; VID = vinhos Videira. χ = valor médio; SD = desvio padrão; τ = traços; nd = não detectado, VC (%) = coeficiente de variação do método (n = 6). Anova foi realizada separadamente para cada safra; letras diferentes na mesma linha, para cada safra, indicam diferença significativa (Teste HSD Tukey, p<0,05).

De modo geral, diferenças significativas entre os compostos varietais foram observadas em relação aos locais, nas safras avaliadas. Em contraste, independente do local, geralmente os compostos aromáticos de origem fermentativa apresentaram concentrações similares em cada safra (Tabela 3). Considerando o acetaldeído, valores em torno de 100 mg/L foram encontrados nos vinhos, indicando que este composto pode contribuir com notas frutadas nos vinhos (Tabela 3). O acetaldeído possui seu limiar olfativo em 100 mg/L e sua presença em vinhos do Porto foi relacionada a sinais de oxidação do vinho por Ferreira et al. (2002). O metanol foi encontrado nos vinhos em quantidades aceitáveis, ao redor 200 mg/L; este composto tem sua formação iniciada devido ao aumento da ação da enzima pectinaesterase sobre a pectina das uvas durante a etapa de esmagamento no processo de elaboração do vinho. Álcoois superiores (também conhecido como álcoois fúseis) são formados em pequenas quantidades nos vinhos pelo metabolismo das leveduras durante o processo de fermentação alcoólica. A concentração total de álcoois superiores no vinho varia de 100 a 500 mg/L (Boulton et al., 1996). Nos vinhos analisados o conteúdo de álcoois superiores oscilou entre 370-550 mg/L. Nestas concentrações estes compostos apresentam um impacto positivo nos vinhos, contribuindo com notas frutadas e florais; em níveis elevados estes poderiam afetar negativamente o aroma e no sabor do vinho (cheiro e gosto pungente).

O 2-feniletanol foi detectado nos vinhos em concentração relativamente alta (24,7-90,16 mg/L) em relação ao seu limiar olfativo em solução hidroalcóolica (10 mg/L, Guth 1997). Este composto contribui com o odor de rosa nos vinhos.

O 1-hexanol e os hexenóis, quando detectados em quantidades elevadas conferem aromas herbáceos, indesejáveis para o vinho. Contudo, nos vinhos avaliados estes compostos foram detectados em quantidades insignificantes (Tabela 3).

Os acetatos de álcoois superiores foram dosados nos vinhos em concentrações que variaram de 0,34 a 3,29 mg/L. A presença destes compostos possui uma relação estreita com as condições de fermentação. Entre estes compostos pode ser observado que, em ambas as safras, os vinhos de Bom Retiro apresentam os valores mais elevados para acetato de isoamila, que responsável pelo aroma de banana. A maioria dos ésteres do vinho é produzida pelas leveduras durante a fermentação alcoólica. Os ésteres podem, entretanto, também ser derivados da uva e da esterificação química de álcoois e ácidos durante o envelhecimento do vinho (Etiévant, 1991). As concentrações butirato de etila nos vinhos de Videira foram as mais elevadas, e isto ocorreu em ambas as safras. Seu limiar de detecção olfativa em solução

hidroalcóolica é 0,020 mg/L (Guth, 1997); a concentração de butirato de etila encontrada nos vinhos (3,98 – 9,59) indica que este participa ativamente do aroma dos vinhos, conferindo notas frutadas. Entre os ésteres etílicos de ácidos graxos C6-C12, o octanoato de etila e o hexanoato de etila se destacaram, apresentando as maiores concentrações (Tabela 3). A concentração total de ésteres etílicos de ácidos graxos C6-C12 nos vinhos de Bom Retiro, em ambas as safras, foi mais elevada do que nas demais amostras. Os ácidos graxos são formados basicamente durante as primeiras duas fases da fermentação alcoólica (odores desagradáveis descritos como o 'queijo', 'meias sujas', entre outros). Os vinhos de Videira apresentaram os maiores valores de concentração total de ácidos graxos C4-C5.

A presença dos ácidos graxos C6-C10 é geralmente relacionada com aromas negativos; isso ocorre quando estão presentes em vinhos, em quantidades acima de 20 mg/L (Shinohara, 1985), o que não ocorreu nos vinhos avaliados nesta pesquisa. Em quantidades abaixo de 20 mg/L, estes compostos podem ser importantes para o equilíbrio aromático do vinho porque são compostos opostos à hidrólise dos ésteres correspondentes. Os fenóis voláteis (formados por precursores de ácidos hidroxicinâmicos no mosto da uva) possuem seu limiar de detecção olfativa relativamente baixo e, conseqüentemente, são facilmente detectados. Embora, os fenóis voláteis possam contribuir positivamente ao aroma de certos vinhos, são mais conhecidos por sua contribuição com descritores negativos ("off-flavors"), tais como "band-aid" e "estábulo" resultante de concentrações elevadas de etilfenóis (Dubois, 1983). Os etilfenóis mais importantes são o 4-etilguaiacol e o 4-etilfenol. Vinilfenóis, especialmente o 4-vinilguaiacol e o 4-vinilfenol, produzem um "odor de farmácia", que ocorre mais particularmente em vinhos brancos (Ribéreau-Gayon et al., 2004). As concentrações encontradas para fenóis voláteis totais nos vinhos avaliados foram significativamente menores do que seu limiar olfativo, não contribuindo com notas negativas no aroma do vinho.

Os compostos sulfurados tipicamente ocorrem em vinhos em concentrações muito baixas; porém como estes possuem um limiar olfativo relativamente baixo, geralmente contribuem negativamente com o aroma do vinho. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um tiol altamente volátil que confere odor de 'ovo podre' ao vinho e possui um limiar olfativo de (50 - 80 μg/L. Contudo, as concentrações de H₂S determinadas nos vinhos foi muito menor do que seu limiar olfativo (Tabela 3). Outros compostos sulfurados importantes são o metionol e o 3-metiltio-1-propanol, que conferem os aromas de 'couve-flor' e de 'repolho'; estes

compostos são formados pelas leveduras, no metabolismo da metionina (Mestres et al., 2000). A metionina pode também ser convertida em 3-metiltiopropil-acetado, com odor de 'cogumelo ' ou 'alho'. O 4-metiltio-1-butanol com odor de cebola/alho e o 2-mercapto-1-etanol descrito como 'odor de galinha' ou 'terreiro de fazenda' pode também ser biossintetizado pela levedura da mesma forma, através dos aminoácidos homocisteína e cisteína, respectivamente (Mestres et al., 2000).

O furaneol (notas de caramelo, algodão doce, morango) é encontrado em quantidades acima de 1 mg/L em vinhos elaborados com uvas híbridas, e nestas concentrações, confere um forte e desagradável odor de morango (Rapp et al., 1980). O limiar de detecção olfativa deste composto no vinho é de 37 µg/L (Kotseridis e Baumes, 2000). Os resultados encontrados para a concentração de furaneol nos vinhos Catarinenses indicam que esta molécula tem um impacto importante em seu aroma (resultados confirmados pela análise senorial - Capítulo 5 e pela olfatometria - Capítulo 6). Os monoterpenos livres, principalmente como o geraniol (lembrando rosa) e o nerol (rosa), são caracteristicamente presentes em concentrações elevadas em variedades aromáticas de uvas, tais como Moscatel, Riesling e Gewürztraminer. Os óxidos de linalol e nerol são descritos como floral (ou balsâmico) e 'vegetal', respectivamente (Simpson, 1979). A Cabernet Sauvignon é uma variedade neutra, tal como as variedades Grenache, Carignan, Syrah e Cinsault (Sabon et al., 2002). Os monoterpenos livres totais foram encontrados em concentrações que variaram entre 20,66-50,48 µg/L, similares aos resultados de Sabon et al. (2002) para vinhos Grenache. Estas concentrações foram muito menores do que o limiar olfativo de detecção destes compostos em vinho branco (130 μg/L para o geraniol, 100 μg/L para o linalol, 400 μg/L para o αterpineol) (Ribéreau-Gayon et al., 1975).

C13-norisoprenóides são compostos do metabolismo secundário, produtos da degradação dos carotenóides, formados na baga da uva durante a maturação (Naiker, 2001). Os resultados encontrados mostram que os isômeros α-ionona (nota violeta) e β-ionona (violeta, amoras) estão presentes em concentrações inversamente proporcionais; este resultado está de acordo com Kotseridis et al. (1998), que avaliou a presença de α- e β-iononas em vinhos Merlot. Exceto para vinhos de Bom Retiro (safra 2004), todos os outros vinhos apresentam concentrações de β-ionona acima de limiar olfativo de detecção em vinhos (90 ng/L) (Kotseridis et al., 1999). O isômero α-ionona foi detectado em concentrações muito

abaixo do seu limiar de detecção olfativa em vinhos (400 ng/L) (Fazzalari et al., 1988). Interessantemente, os vinhos de Bom Retiro são os únicos que apresentam α-ionona em concentração mais elevada do que a β-ionona; isso ocorreu em ambas às safras, como relatado previamente por Falção et al. (2007) (Capítulo 5). Isto indica que estas moléculas podem atuar como marcadores para propostas de diferenciação entre estes vinhos Cabernet Sauvignon. O mesmo pode ser estendido para a presença de acetato de isoamila, encontrados em concentração mais elevada no vinho de Bom Retiro, em ambas as safras. A β-damascenona é conhecida por apresentar um aroma fino e complexo, podendo ter descritores múltiplos de flores exóticas, frutas tropicais, pêssego, compota de maçã, entre outros, e freqüentemente está presente em vinhos acima de seu limiar olfativo de detecção (Ferreira et al., 2000). Os valores de limiar olfativo para detecção da β-damascenona variam 4000 ng/L (Buttery, 1988) a 50000 ng/L (Simpson e Muller, 1984). A concentração β-damascenona encontrada por Perestrelo et al. (2006) em vinhos Tinta Mole Negra foram de 0,5 a 112,1 mg/L. Em relação aos resultados encontrados para β-damascenona nos vinhos Cabernet Sauvignon (Tabela 3), estes foram mais elevados do que os resultados de Sabon et por al. (2002) para vinhos Grenache (1350 - 4170 ng/L) e menores do que aqueles encontrados por Guth (1997) para vinhos Scheurebe (98000 ng/L). Pode-se observar que os vinhos de São Joaquim (A) e São Joaquim (B) apresentaram a maior e menor concentração de β-damascenona, respectivamente, em ambas as safras. Este fato é importante, visando utilizar estes compostos como marcadores para diferenciar estes vinhedos, uma vez que a β-damascenona é um composto de impacto relevante no aroma do vinho.

Análise multivariada

A aplicação da análise de componentes principais (ACP) foi realizada sobre a matriz de correlação. A Figura 1A mostra os resultados da ACP sobre os aromas dos vinhos da safra 2004. Os dois primeiros eixos (Fator 1 x Fator 2) explicam 65,8 % da variabilidade total dos dados, sendo 42,02% conferida ao Fator 1 e 22,78 % ao Fator 2. O Fator 1 mostra principalmente a oposição entre os isômeros α- e β-iononas, que foram, respectivamente, fortemente e negativamente correlacionados a este eixo.

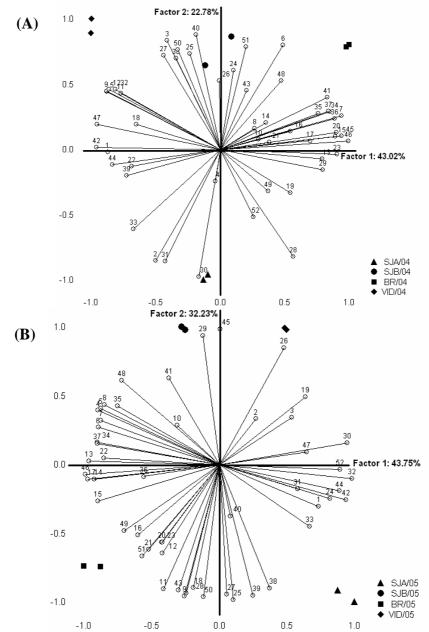


Figure 1: ACP sobre a concentração de compostos voláteis de vinhos Cabernet Sauvignon da safra 2004 (A) e 2005 (B). Onde: SJA = vinhos de São Joaquim (A); SJB = vinhos de São Joaquim (B); BR= vinhos de Bom Retiro; VID = vinhos de Videira. 1= acetaldeído; 2= metanol; 3= 1-propanol; 4= 2-metil-1-propanol; 5= 1-butanol; 6= 2-metil-1-butanol; 7= 3-metil-1-butanol; 8= Σ álcoois superiores; 9= ácido butírico; 10= ácido isobutírico 11= ácido isovalérico; 12= Σ ácidos C4-C5; 13= ácido hexanóico; 14= ácido octanóico; 15=ácido decanóico; 16= ácido dodecanóico; 17-Σ ácidos C6-C12; 18= butirato de etila; 19= hexanoato de etila; 20= octanoato de etila; 21= decanoato de etila; 22=dodecanoato etila; 23= Σ ésteres etílicos de ácidos graxos C6-C12; 24= Σ monoterpenos livres; 25= 2-linalol; 26= 3-terpineol; 27= 4-β-citronelol; 28= 5-nerol; 29= geraniol; 30= 4-etil-guaiacol; 31= 4-etil-fenol; 32= 4-vinil-guaiacol; 33= 4-vinil-fenol; 34= acetato de isoamila; 35= acetato de hexila; 36= acetato de 2-feniletila; 37= Σ de acetatos de álcoois; 38= lactato de etila; 39= succinato de dietila; 40= furaneol; 41= α-ionona; 42= β-ionona; 43= β-damascenona; 44= 2-feniletanol; 45= 1-hexanol; 46= 2-mercaptoetanol; 47= 2-metil tetrahidro-3-tiofenona; 48= 3(metiltio)propanoato de etila; 49=metionol; 50= 3-(metiltio)ácido propanóico; 51= sulfeto de hidrogênio; 52= metanotiol.

O Fator 1 mostra-se também fortemente positivamente correlacionado com os compostos 3-metilbutan-1-ol, ácidos C_6 - C_{12} , hexanoato de etila, octanoato de etila, Σ de ésteres etílicos de ácidos graxos C₆-C₁₂, nerol, geraniol, acetatos de álcoois, 2-mercaptoetanol, 2-metil-tetrahidro thiofen-3-ona e fortemente negativamente correlacionado com os compostos acetaldeído, metanol, butan-1-ol, ácido butírico, ácido isovalérico, Σ ácidos C₄-C₅, butirato de etila, dodecanoato de etila, succinato de dietila, 1-hexanol e 3etil(metiltio)propanoato. O Fator 2 apresenta uma forte correlação positive com os compostos 1-propanol, 2-metilbutan-1-ol, Σ monoterpenos livres, linalol, α -terpineol, β -citronelol, lactato de etila, furaneol, 2-feniletanol, 3-(metiltio)propil acetato, 3-(metiltio) ácido propanóico, sulfeto de hidrogênio e uma forte correlação negativa com os compostos metanol, fenóis voláteis e metanotiol. Este eixo apresenta principalmente a oposição entre os compostos furaneol e geraniol. A projeção dos casos sobre estes dois eixos mostra que na safra 2004 os vinhos de São Joaquim A (SJA/04) foram mais correlacionados com compostos voláteis secundários tais como fenóis voláteis e 2 metil-1-propanol (Figura 1A). Os vinhos de São Joaquim B (SJB/04) foram mais correlacionados com os c compostos varietais como furaneol, Σ de monoterpenos livres, 2-linalol, α - terpineol, bem como aos compostos voláteis secundários 2-feniletanol e lactato de etla. Vinhos de Bom Retiro (BR/04) foram mais correlacionados a α-ionone e ao 3-(metiltio)propil acetato enquanto vinhos de Videira (VID/04) nesta safra foram mais correlacionados com β -citronelol e a Σ de ácidos C_4 - C_5 , bem como ao ácido butírico e isovalérico.

A Figura 1B mostra os resultados da ACP sobre o perfil aromático de vinhos Cabernet Sauvignon na safra 2005. As duas primeiras componentes (Fator 1 x Fator 2) 75,98 % da variância; o primeiro eixo representa 43,75 % e o segundo, 32,23 % da dispersão total. Como

em 2004, o Fator 1 mostra na safra 2005 uma forte oposição entre os isômeros α- e β-ionona, sendo a β-ionona fortemente positivamente correlacionada com este eixo. O Fator 1 mostra-se também fortemente positivamente correlacionado com os compotos acetaldeído, 1-propanol, monoterpenos livres, fenóis voláteis, de etila, etil(metiltio)propanoato, e metanotiol e mostra-se fortemente negativamente correlacinado a todos os álcoois superiores (exceto o 1-propanol), bem como aos compostos ácidos C₆-C₁₂, octanoato de etila, decanoato de etila e dodecanoato de etila, acetatos de álcoois, 2-metil tetrahidro tiofen-3-ona, 3-etil(metiltio)propil acetato, metionol e sulfeto de hidrogênio. O Fator 2 apresenta uma forte correlação positive com os compostos voláteis primaries αterpineol, geraniol, α-ionona, e aos compostos voláteis secundários 2-mercaptoetanol, 3-(metiltio)propil acetato, e uma forte correlação positiva com os compostos voláteis primários linalol, β-citronelol, nerol e com os compostos voláteis secundários 2-feniletanol, ácido butírico, ácido isovalérico e Σ de ácidos C4-C5, ácido dodecanóico, butirato de etila, octanoato de etila, decanoato de etila, lactato de etila, succinato de dietila e 3-(metiltio) ácido propanóico. A projeção dos casos sobre os o Fator 1 x Fator 2 na safra 2005 mostrou que nesta safra os vinhos de São Joaquim A (SJA/05) foram mais correlacionados com os compostos voláteis primários 2-linalol e β-citronelol, bem como, com os compostos voláteis secundários lactato de etila e succinato de dietila. Vinhos de São Joaquim B (SJB/05) foram mais correlacionados aos compostos α - terpineol, geraniol e α - ionona enquanto que os vinhos de Bom Retiro wines (BR/05) foram mais correlacionados aos compostos secundários ácido dodecanóico, metionol e decanoato de etila. Nesta safra, os vinhos de Videira (VID/05) foram mais correlacionados ao α- terpineol.

Em ambas as safras, o furaneol e o geraniol foram fortemente negativamente correlacionados. Além disso, interessantemente, o geraniol (monoterpeno derivado da degradação de carotenóides) teve uma forte correlação positiva com a α-ionona (C13norisoprenóide derivado da degradação de carotenóides) e uma forte correlação negativa com o isômero β-ionona. A associação destes vinhos a diferentes compostos aromáticos, principalmente os de origem varietal é de grande importância para propostas de diferenciação entre os locais. A Tabela 4 apresenta a matriz de correção dos compostos varietais analisados nos vinhos das safras 2004 e 2005.

Tabela 4- Coeficientes de correlação entre compostos varietais de vinhos Cabernet Sauvignon, safras 2004 e 2005.

	2-	3-	4-β-	5-	geraniol	furaneol	alfa-	β-	β-
	linalol	terpineol	citronelol	nerol	geranioi	Turaneor	ionona	ionona	damascenona
Safra 2004	_								
2-linalol	1,00								
3-terpineol	0,92	1,00							
4-β- citronelol	0,29	-0,07	1,00						
5-nerol	-0,75	-0,46	-0,83	1,00					
geraniol	-0,67	-0,58	-0,15	0,60	1,00				
furaneol	0,85	0,70	0,57	-0,82	-0,44	1,00			
α-ionona	-0,14	-0,11	0,13	0,15	0,82	0,09	1,00		
β-ionona	0,36	0,21	0,31	-0,56	-0,88	0,30	-0,88	1,00	
β- damascenona	-0,77	-0,93	0,29	0,19	0,53	-0,48	-0,02	0,04	1,00
Safra 2005	_								
2-linalol	1,00								
3-terpineol	-0,78	1,00							
4-β- citronelol	0,96	-0,71	1,00						
5-nerol	0,90	-0,89	0,93	1,00					
geraniol	-0,91	0,78	-0,80	-0,78	1,00				
furaneol	0,37	-0,47	0,14	0,27	-0,52	1,00			
α-ionona	-0,66	0,22	-0,77	-0,53	0,54	0,36	1,00		
β-ionona	0,36	0,20	0,28	0,01	-0,36	0,34	-0,38	1,00	
β- damascenona	-0,53	0,60	-0,69	-0,74	0,48	0,40	0,61	0,42	1,00

Em conclusão, os solos, Cambissolo e Latossolo, depois das correções apresentaram características que os tornam capacitados para o plantio e desenvolvimento de videiras da variedade Cabernet Sauvigon, conferindo às uvas, em geral, uma concentração de sólidos solúveis totais e índices de maturação considerados satisfatórios na colheita, o que resultou em vinhos de elevada graduação alcoólica. Observou-se que localização dos vinhedos exerceu uma forte influência no aroma dos respectivos vinhos; os compostos varietais avaliados nesta pesquisa forneceram informações importantes sobre estes vinhos, sendo os isômeros α - e β -iononas e a β -damascenona sugeridos como potenciais marcadores territoriais para os diferentes vinhos avaliados. Os isômeros α - e β -iononas foram sempre fortemente negativamente correlacionados; uma interessante positiva correlação foi percebida existir entre os níveis de geraniol e de β-damascenona nos vinhos. Esta pesquisa é uma etapa inicial para o reconhecimento do perfil aromático de vinhos Cabernet Sauvignon recentemente produzidos no Estado de Santa Catarina, Brasil.

Agradecimentos

Agradecimentos especiais aos viticultores João Paulo Borges de Freitas e Everson F. Suzin por ceder seções de seus vinhedos privados para realização desta pesquisa e Emílio Brighenti e Valdir Bonin, da EPAGRI - São Joaquim pela contribuição com esta pesquisa. Leila D. Falcão agradece a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado-sandwich Brasil/França.

Referências

BALLABIO, D.; MAURI, A.; TODESCHINI, R.; BURATTI; S. Geographical classification of wine oil by means of classification and influence matrix analysis (CAIMAN). Analytica **Chimica Acta,** v. 570, p. 249-258, 2006.

BELOQUI, A. A.; BERTRAND, A. Study on sulphur compounds in wine: preliminary results. **Italian Journal of Food Science**, v. 7, p. 279-289, 1995.

BOULTON, R.; SINGLETON, V. L.; BISSON, L. F.; KUNKEE, R. E. V. Principles and **Practices of Winemaking**. 1st ed. Springer, Chapman and Hall: New York, 1996.

- BURATI, S.; BENEDETTI, S.; SCAMPICCHIO, M.; PANGEROD, E.C. Characterization and classification of Italian Barbera wines by using and electronic nose and an amperometric electronic tongue. Analytica Chimica Acta, v. 525, p. 133-139, 2004.
- BUTTERY; R. G.; TERANISHI; R.; LING; L.C. Identification of damascenone in tomato volatiles. Chem. Ind. (London, UK): 1988. 238p.
- CHONE, X.; LEEUWEN, C.; CHERY, P.; RIBEREAU-GAYON, P. Terroir influence on water status and nitrogen status of non-irrigated Cabernet Sauvignon (Vitis Vinifera). Vegetative development; must and wine composition (example of a Medoc top estate vineyard; Saint Julien area; Bordeaux; 1997). South African Journal Enolology and Viticulture, v. 22, p. 8-15, 2001.
- DUBOIS; P. Volatile phenols in wine. In: Flavour of distilled beverages; origins and developments. J.R Pifgott (Ed.), Ellis Horwood: Chichester, UK, p. 110-119, 1983.
- DUBOIS; P. Les arômes des vins et leurs défauts. **Revue Française d'Oenologie**, v. 145, p. 27-40, 1994.
- EMBRAPA.EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, 1999a. 412p.
- EMBRAPA.EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Levantamento de reconhecimento de média intensidade de solos do Estado de Santa Catarina. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999b.
- ETIÉVANT, P. X. Wine. In: Volatile Compounds of Food and Beverages. H. Maarse (Ed.), Marcel Dekker Inc.: New York, , p. 483-546, 1991.
- FAZZALARI, F A. Compilation of odour and taste threshold values data; ASTM Data Series DS 48A. American Society for Testing and Materials: Philadelphia; PA, 1978.
- FERREIRA, A. C. S.; BARBE, J. C.; BERTRAND, A. Heterocyclic acetals from glycerol and acetaldehyde in Port wines: evolution with aging. Journal of Agricultural and Food **Chemistry,** v. 50, p. 2560-2564, 2002.
- FERREIRA, V.; LOPEZ, R.; CACHO, J. F. Quantitative determination of the odourants of young red wines from different grape varieties. Journal of the Science of Food and **Agriculture**, v. 80, p. 1659-1667, 2000.
- FOWLES, G. W. A. Acids in grapes and wines: A review. Journal of Wine Research, v. 3, p. 25-41, 1992.
- GUEDES DE PINHO, P.; BERTRAND, A. Analytical determination of furaneol (2;5dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone). Application to differentiation of white wines from hybrid and various Vitis vinifera cultivars. American Journal of Enology and Viticulture, v. 46, p. 181-186, 1995.

GUTH, H. Quantitation and sensory studies of character impact odourants of different white wine varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 3027-3032, 1997.

KOTSERIDIS, Y.; BAUMES, R. Identification of impact odourants in Bordeaux red grape juice; in the commercial yeast used for its fermentation and in the produced wine. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 48, p. 400-406, 2000.

KOTSERIDIS, Y.; BAUMES, R. L.; BERTRAND, A.; SKOUROUMOUNIS, G. K. Quantitative determination of β-ionona in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. **Journal of Chromatography A,** v. 848, p. 317-325, 1999.

KOTSERIDIS, Y.; ANOCIBAR BELOQUI, A.; BERTRAND, A.; DOAZAN J. P. An analytical method for studying the volatile compounds of merlot noir clone wines. American Journal of Enology and Viticulture, v. 49, p. 44-48, 1998.

MESTRES, M.; BUSTO, O.; GUASCH, J. Analysis of organic sulphur compounds in wine aroma. Journal of Chromatography A, v. 881, p. 569-581, 2000.

MUNSELL COLOR. Munsell Soil Color Charts. Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corp.: Baltimore, MD, 1954. Naiker, M. β-Damascenone-yielding precursor(s) from CabernetSauvignon grapes. South Pacific Journal of Nature Science, v. 19, p. 11-17, 2001.

OIV. Office International de la Vigne et du Vin. Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts. Office International de la Vigne et du Vin: Paris, 1990.

PERESTELO, R.; FERNANDES, A.; ALBUQUERQUE, F. F.; MARQUES, J. C.; CÂMARA, J. S. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: Identification of the main odourants compounds. Analytica Chimica Acta, v. 563, p. 154-164, 2006.

RAPP, A.; KRIPSER, W.; ENGEL, L.; ULLEMEYER, H.; HEIMANN, W. Off-flavor compounds in the berry and wine aroma of grapevine hybrids. I. The strawberry-like flavor. Vitis, v. 19, p. 13-23, 1980.

REGULATION (CE) N° 1493 (1999). Conseil du 17 mai 1999 portant Organisation Commune du Marché viti-vinicole. JO (CE) L179 du 14 juillet, Bruxelles.

RIBÉREAU-GAYON, P.; BOIDRON, J. N.; TERRIER, A. Aroma of Muscat grape varieties. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 23, p. 1042-1047, 1975.

RIBÉREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. Traité d'oenologie 2. Chimie du vin stabilization and traitements. 5th ed. Dunod: Paris, 2004. 564p.

ROUJOU DE BOUBEE, D.; VAN LEEUWEN, C.; DUBOURDIEU, D. Organoleptic impact of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine on red Bordeaux and Loire wines. Effect of environmental

conditions on concentrations in grapes during ripening. Journal of Agricultural and Food **Chemistry,** v. 48, p. 4830-4834, 2000.

SABON, I.; DE REVEL, G.; KOTSERIDIS, Y.; BERTRAND, A. Determination of volatile compounds in Grenache wines in relation with different terroirs in the Rhone Valley. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 50, p. 6341-6345, 2002.

SHINOHARA, T. Gas chromatographic analysis of volatile fatty acids in wines. Agriculture, **Biology and Chemistry Journal**, v. 49, p. 2211-2212, 1985.

SIMPSON, R. F.; MILLER, G. C. Aroma composition of Chardonnay wine. Vitis, v. 23, p. 143-158, 1984.

SPERKOVÁ; J.; SUCHÁNEK; M. (2005) Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic). Food Chemistry, v. 93, p. 629-663, 2005.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de Santa Catarina. Porto Alegre: UFSM, 490 p., 1973.

CAPÍTULO 5

Um levantamento sobre a influência de temperaturas sazonais e da altitude do vinhedo sobre 2-metoxi-3-isobutilpirazina, $C_{13}\text{-norisopren\'oides e perfil sensorial de vinhos}$ $Cabernet\ Sauvignon\ Brasileiros$



A Survey of Seasonal Temperatures and Vineyard Altitude Influences on 2-Methoxy-3-isobutylpyrazine, C₁₃-Norisoprenoids, and the Sensory Profile of Brazilian Cabernet Sauvignon Wines

Leila Denise Falcão,† Gilles de Revel,‡ Marie Claire Perello,‡
Anastasia Moutsiou,‡ Mauro Celso Zanus,§ and
Marilde T. Bordignon-Luiz*,†

Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos CAL/CCA, Universidade Federal de Santa Catarina, Rod. Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, CEP 88034-001, Florianópolis, SC, Brazil, Faculté d'Œnologie, ISVV, UMR 1219 INRA, Université Victor Segalen Bordeaux 2, 351 Cours de la Libération, F-33405 Talence, France, and Embrapa Uva e Vinho, Rua Livramento, 515, Caixa Postal 130, CEP 95700-000, Bento Gonçalves, RS, Brazil

This report has investigated the seasonal temperatures influences (winter and summer) of five vineyards at different altitudes on the concentrations of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine (MIBP), α - and β -ionone, and β -damascenone in 2004 or 2005 vintages of Cabernet Sauvignon wines from Santa Catarina State, Brazil. Sensorial analyses were also carried out on the wine samples and compared to altitude and climate. Significant regression was observed between MIBP concentrations and the vineyard's altitude. No significant relation was observed between α - and β -ionone and β -damascenone with the vineyard's altitude. Principal component analysis positively correlated wines from higher altitudes with a "bell pepper" aroma. Conversely, the wines made with grapes from lower altitudes were correlated with "red fruits" and "jam" aromas. An important relation between the bell pepper aroma and the lower winter temperature was observed. A strong negative correlation was also observed between seasonal temperatures and vineyard altitude as well as between MIBP content and seasonal temperature of growing grapevines.

KEYWORDS: Cabernet Sauvignon wine; MIBP; α - and β -ionones; β -damascenone; seasonal climate

INTRODUCTION

Extensive research has been undertaken to identify key aroma components present in wine. Some of the most important include 2-methoxy-3-isobutylpyrazine (MIBP) (1-8), α - and β -ionone, and β -damascenone (6, 9–15). The aroma described as vegetal, herbaceous, or "bell pepper" in wines of grape varieties such as Cabernet Sauvignon, Sauvignon blanc, Cabernet Franc, and Merlot has been attributed to the presence of methoxypyrazine compounds (2, 8). In 1975, MIBP was reported in Cabernet Sauvignon grapes (4) and its sensory detection threshold in red wine has been reported as 10-16 ng/L (6, 16) with 15 ng/L on average (16). In contrast to the intensely flavored wines of Muscat and floral grapes, varieties such as Cabernet Sauvignon contain glycosidic precursors of C₁₃ norisoprenoid components, which are important sources of grape-derived flavors in wines (15). Norisoprenoids commonly found as secondary metabolites originating from the enzymatic oxidation of carotenoids and α-

There are many factors including the effect of the terroir (soil, terrain, climate, etc.) capable of influencing the vintage, and the role exerted by each individual factor is still not clearly established. Altitude could exert an important effect on grape maturation and the composition of wine that is strictly related to the local climate. The effects of vineyard altitude have been published on the levels of proanthocyanidins and anthocyanins in wines (18, 19) and of monoterpenes and norisoprenoids in grapes (14).

and β -ionone have detection thresholds in wines, respectively, of 90 (11) and 400 ng/L (17). α -Ionone has multiple descriptors, including violets, floral, and fruity, whereas β -ionone has been described as dry fruit and raspberry-like. β -Damascenone is particularly interesting, since several other precursors have been found that are believed to arise through the degradation of allenic carotenoids, such as neoxanthin, and the subsequent glycosylation of the derived alcohols. This norisoprenoid ketone is principally generated from hydrolyzable precursors (12). It exhibits a complex aroma, which, depending on its concentration, is reminiscent of tropical flowers with fruity and berry undertones (13). Its sensory detection threshold is 50 ng/L in hydroalcoholic solution (10), which indicates that it may be important to wine flavor.

^{*} To whom correspondence should be addressed. Tel: +55(0)48 3721 5376. Fax: +55(0)48 3331 9943. E-mail: bordign@cca.ufsc.br; leiladfalcao@yahoo.com.br.

[†] Universidade Federal de Santa Catarina.

[‡] Université Victor Segalen Bordeaux 2.

[§] Embrapa Uva e Vinho.

Table 1. Characteristics of the Vineyards from Different Altitudes Used in the Study^a

wine samples	localization (latitude and longitude)	altitude (m)	conduction system	rows × vines spaces (m²)	rootstock	clone
774	27° 0′ 14″ and 51° 9′ 0″	774	V system	3.0 × 1.50	Paulsen 1103*	R-5
960	27° 51′ 80″ and 49° 35′ 43″	960	V system	3.0×1.20	Paulsen 1103	685
1160	28° 19' 0" and 49° 34' 51"	1160	V system	3.2×1.30	Paulsen 1103	R-5
1350	26° 43′ 30″ and 49° 55′ 60″	1350	vertical trellis system	3.0×1.50	Paulsen 1103	R-5
1415	28° 16′ 41′′ and 49° 55′ 96′′	1415	V system	3.5×1.50	Paulsen 1103	**

a*, V. berlandieri × V. ruprestris; **, unknown.

The measurement of wine flavor is important to characterize the wine in relation to the terroir. However, MIBP, α - and β -ionone, and β -damascenone occur in grape juices and young wines at low concentrations as compared to other volatiles, making quantitative analyses difficult.

In Santa Catarina State, southern Brazil, the altitudes of vineyards can differ by as much as 700 m and climatic conditions vary as a consequence. The Cabernet Sauvignon wines used in this study are produced by two main viticulturist regions of Santa Catarina State, in the Planalto Sul Catarinense and in the Vale do Rio do Peixe. In the first region is the town of São Joaquim, which is known in Brazil as the coldest place in the country.

In this study, a simple gas chromatography—mass spectrometry (GC-MS) method was used to quantify MIBP, α - and β -ionone, and β -damascenone in Cabernet Sauvignon wines from five vineyards at different altitudes in Santa Catarina State, Brazil, using the 2004 and 2005 vintages. Seasonal temperatures from vineyards at different altitudes were investigated. Sensory analysis was carried out on the wines, and principal component analysis (PCA) was applied. Chemical data together with the vineyard's altitudes and seasonal temperatures were subjected to correlation analysis.

MATERIALS AND METHODS

Samples. Wines from the 2004 and 2005 vintages of the Cabernet Sauvignon variety taken from five sites of Santa Catarina State (SC) at different altitudes were analyzed as follows: codes 1415 and 1160 correspond to São Joaquim, at 1415 and 1160 m asl; code 1350 corresponds to Água Doce, town at 1350 m asl; code 960 corresponds to Bom Retiro, a town at 960 m asl; and code 774 corresponds to Videira, at 774 m asl. The samples consisted of a total amount of nine wines, five from 2004 (-04) and four from 2005 (-05). Experimental plots of Cabernet Sauvignon were delimited in young commercial vineyards and used to make the wines, although some difficulties were encountered with different conduction systems, vine age, planting density, and clone type. Vine ages were between 4 and 5 years and, in yield, from 8 to 10 t/ha. The characteristics of each vineyard are presented in Table 1.

Two replicated wine fermentations were prepared for each sample. The wines were produced under the same conditions of microvinification at EPAGRI (Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina), in Videira, SC, Brazil: The grapes were separated from the stalks, crushed, and maintained in a 20 L capacity stainless steel vat. The maceration period was 10 days, with two daily reconstitutions at 22 °C. The must was separated from the solid parts and transferred to 13 L capacity stainless steel vats. Prior to initiating alcohol fermentation, a commercial sulfiting agent (20 g/100 kg of must, corresponding to 10 mg/L of free SO₂) (Noxitan, Pascal Biotech, Paris), Saccharomyces cerevisae strain (20 g/100 kg) (Fermol Rouge, Pascal Biotech), and commercial enzymes with pectinolytic activity (2-4 g/hL) (Pectinex SPL/Ultra, Pascal Biotech) were added to the musts. Malic acid consumption by lactic bacteria occurred spontaneously within 20-25 days. Once the alcohol fermentation had finished, the wines were chilled to −4 °C for 10 days, Noxitan (35 mg/L of free SO₂, on average) was added, and then, they were bottled. All of the samples were between 14 and 20 months old at the time of analysis. The 2004 and 2005 wine samples were stored at 5 $^{\circ}$ C prior to analysis and were analyzed at Bordeaux University.

Climate Data. Climate data used in this study were from meteorological stations situated either within or in close proximity to the vineyards, except for the site at 1160 m (1160 wine), for which data from a station located 4 km from the vineyard was used. The data consisted of daily observations of maximum, minimum, and mean temperatures, thermal amplitude, and rainfall.

Classical Wine Analysis. Malic acid was quantified using an enzymatic kit (Boehringer, Mannheim, Germany/R-Biopharm), and the results were expressed in g/L. Total acidity, volatile acidity (VA), ethanol, and pH were carried out according to protocols established by the OIV (20).

Sensory Testing. A generic quantitative descriptive analysis (QDA) method was used according to AFNOR (NF V 09-016, 1995) (21). The 2004 wines were stored at Bordeaux University at 5 °C and were brought into the sensory room at least 3 h before testing to equilibrate with the testing environment. Fifteen minutes before the start of the tasting session, 40 mL portions of the wines were poured into clear, tulip-shaped 250 mL glasses that were coded with three-digit random numbers. The tasting sessions were carried out in an acclimatized sensory room (18 °C), composed of individual cabins under "sodium" lighting. The order of sample presentation was completely random. For the 2004 vintage samples, nine previously defined descriptors, four by taste and five aromas, were evaluated on a line scale of 0-9 (0 = notpresent and 9 = extremely intense). A qualified panel formed of 14 persons, all enologists of the second year of the Diplôme National d'Oenologue, Faculté d'Oenologie at Bordeaux University, eight males and six females, aged 22 to 47, evaluated the 2004 vintage wines on January 12, 2006. The panel was experienced in QDA on the Cabernet Sauvignon wines. Thus, the first bottle of each wine was opened for the panel to generate the descriptors in the sensorial session week. The second bottle of each wine was opened for the sensory testing. The data were collected using FIZZ software (Biosystems, Couternon, France). For the 2005 vintage wines, the same conditions mentioned above were followed, except that 10 previously defined descriptors were determined, four by taste and six aromas, and dark, tulip-shaped 250 mL glasses were used. A qualified panel formed by 13 judges, enologists and expert judges from the EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa e Extensão Agropecuária, Bento Gonçalves, Brazil), ten males and three females, aged 27 to 64, was invited to evaluate the wines on July 7, 2006. The judges were selected based on experience in QDA and their expectation in participating in the research. The tasting sessions lasted approximately 15-20 min. The same facilitator guided both sensory testing sessions.

Sensory Panel Training. For 2005 vintage, panelists attended three 1 h sessions in a week. The panelists were experienced in sensory descriptive analysis and easily generated terms to describe the wines of their interest on the first session. Panelists first listed descriptors for the wines individually, then discussed the terms as a group, and finally ranked the wines for the attributes. If there were disagreements among the panelists, the group discussed their differences and came to a consensus. At the second session, the panelists were given a list of all of the attributes that they had generated. After standards were presented to the group, they were randomized twice; judges were asked about the odor descriptions, and this was discussed and changed if it was

needed to fit the consensus of the group about the terms. When the judge was not able to describe the odor correctly, this procedure was repeated. At the end of the session, every judge was able to correctly recognize the odor standard. The judge's performance on the training was monitored by computing standard deviations and variance analysis. Each judge was able to discriminate among the wines and follow the trends of the rest of the panel.

The panel was led through term generation for bell pepper aroma, red fruits, jam, spices, aromatic persistence, and coffee/toasted. These aromas were included on the final scorecard. For each wine aroma standard, two concentrations were prepared as follows: one strong (S) and another with a weak (W) sensation of the odor. Sliced bell pepper in 40 mL of Merlot base wine was used as a standard to train the panel for the bell pepper aroma descriptor (S = 4.0 and W = 2.5 g), while fresh strawberries (S = 4.0 and W = 2.0 g) were used for the red fruits aroma standard, commercial cranberry and blackberry jams (S = 2.5 g of cranberry jam + 2.5 g of blackberry jam and W = 1.0 g of cranberry jam + 1.0 g of blackberry jam) were used for the jam aroma, black pepper (S = 0.08 g and W = 0.03 g) was used for the spices aroma, and a commercial soluble coffee (Nescafé) (S = 0.05 g and W = 0.02 g) was used for generating coffee/toasted aroma descriptors. All of the standards were kept at least overnight at the room temperature before being offered to the panel. It was not necessary to train the panel on the previously selected descriptors by mouth (tannic quality, astringent, alcohol, and equilibrium by mouth). On the training, the panelists were given seven wines per day. Each panelist was asked to individually rate every attribute on the scorecard using a nine-point scale (0 = not present and 9 = extremely intense). On the 2005 vintage sensory testing, the panelists smelled the reference standards to refresh their memories before rating the wines.

GC-MS Analysis. *Reagents and Standards.* Dichloromethane (ultrahigh purity) was purchased from Merck (Darmstadt, Germany); 2-methoxy-3-methyl pyrazine (Aldrich Chemicals Co., Millwaukee, WI) was used as an internal standard. The reagents MIBP (99% pure, Aldrich Chemicals Co.), β -damascenone (77% pure CG, synthesized by Firmenich, Geneva, Switzerland), α -ionone (90% pure), and β -ionone (97% pure) (Aldrich Chemie, Steinheim, Germany) were used as reference standards.

Methodology. The method of Kotseridis et al. (6) was used with the following adaptations. Fifty milliliters of wine was added with 50 μ L of the internal standard 2-methoxy-3-methylpyrazine at a concentration of 274 µg/L (alcoholic solution, 100% of ethanol) and extracted with dichloromethane. The organic phases were collected, and the stable emulsion was concentrated to 10 times under a nitrogen stream. The analysis was carried out using an Agilent Technologies HP 6890 gas chromatograph Series II fitted with a mass spectrometer detector and equipped with a FFAP capillary column (BP 21, 50 m × 0.32 mm; film thickness, 0.25 µm; SGE, Courtabœuf, France), and an automatic injector (HP 6890 Series Injector) was used. Two microliters of the extract was injected using an automatic sampler in splitless mode. The splitless/split injector was maintained at 250 °C with a flow of 30 mL/ min and a split time of 0.5 min. The pressure of the carrier gas (helium 5.6) was 20 psi with a linear velocity of 4.1 mL/min. The temperature of the oven was increased at 4 °C/min from 60 to 220 °C and held at this temperature for an additional 20 min. The detector was maintained at 280 °C. Mass spectra were acquired in the electron impact mode (EI = 70 eV). The mass range was $50-600 \, m/z$, and the electron multiplier was set in the relative mode autotune procedures. The identification of the volatiles compounds in GC-MS was confirmed by comparing both their mass spectra in SCAN mode (NBS75K library) (for β -damascenone) and their retention times in relation to the standards (for α - and β - ionones). The compounds were measured using selected ion monitoring (SIM) mode: ions m/z = 124 and 151 for MIBP, m/z= 124, 126, and 109 for 2-methoxy-3-methylpyrazine (internal standard), m/z = 121 and 192 for α -ionone, m/z = 177 for β -ionone, and m/z = 121 and 190 for β -damascenone. Ions 124, 121, and 177 were used for quantification, and ions 151, 126, 109, 190, and 192 were used as qualifiers. Calibration graphs, at five or six concentrations levels, were constructed by least-square linear regression using the result for standard solution (12% hydroalcoholic solution). The concentration ranges of the studied compounds were as follows: MIBP, 6.88-68.88

Table 2. Total Acidity (TA), pH, VA, Alcohol (A), and L-Malic Acid (MA) in Cabernet Sauvignon Wines from the Vintages 2004 and 2005

sample wines	рН	TA (tartaric acid g/L)	VA (acetic acid g/L)	MA (g/L)	A (% volume)
		2004 vi	ntage		
774-04	3.80	5.40	0.50	0.48	12.30
960-04	3.80	4.80	0.50	0.08	12.50
1160-04	3.80	5.00	0.50	0.09	13.00
1350-04	3.80	4.80	0.70	0.05	13.50
1415-04	3.70	4.80	0.70	0.11	13.00
		2005 v	intage		
774-05	3.80	4.80	0.70	0.06	12.80
960-05	3.70	5.10	0.50	0.14	13.00
1160-05	4.00	4.60	0.50	0.08	13.50
1350-05	3.70	4.90	0.50	0.09	13.60
1415-05	3.70	5.10	0.90	0.04	13.00

ng/L; α-ionone, 27.60-828.00 ng/L; β-ionone, 24.00-702.00 ng/L; and β-damascenone, 240.00-4800.00 ng/L.

Detection and Quantification Limits. A Merlot wine free from MIBP was spiked with 13.78 ng/L of MIBP and submitted to the above-described analysis. For an injection of 2 μ L of the wine, the detection limit was the average of three determinations of the lowest measurable peak area plus or minus three and 10 times the standard deviation of this measurement for the detection and quantification limits, respectively.

Repeatability Study. The statistical study was based on six consecutive determinations by six extractions applied to the same wine. The variation coefficients for the analyses ranged from 3 to 12% for individual compounds.

Data Analysis. Analysis of variance (ANOVA), Duncan's Test, PCA, and regression analysis were carried out using Statistica 6 (2001) (StatSotft Inc., Tulsa, OK).

RESULTS AND DISCUSSION

Classical Wine Analyses. The results of pH, total and VA, alcohol, and malic acid concentration of the wines studied are presented in Table 2. In general, the wines analyzed had completed malolactic fermentation, with the exception of sample 774-04 (malic acid greater than 0.2 g/L). The VA determination in a wine allows evaluation of the microbiology quality of grapes at the time of collection. The action of S. cerevisiae yeast normally permits the formation of 0.2-0.4 g/L of acetic acid in wine. VA is comprised of mainly acetic acid but also lesser quantities of butyric, formic, and propionic acids that were present in every wine, which is almost always bad, having an unpleasant, sharp vinegary aroma. The aroma threshold for acetic acid depends on the wine context and the person's sensitivity of person sniffing, but it is about 0.6-0.9 g/L of wine. The laws in wine-producing countries specify the maximum allowable acetic acid concentration in wine. In Brazil as well as in the European Union and United States, the legal limit of VA in red table wine is 1.2 g/L acetic acid, while in Australia, it is 1.5 g/L. It should be noted that in 1350-04, 1415-04, 1415-05, and 774-05 wines, values above 0.6 g/L were verified. However, these wines did not present an unpleasant smell of acetic acid; overall, for 1415 samples, the main smell sensation was of bell pepper.

Sensory Testing and Descriptive Analysis. Analysis of the data on the intensity scores of each selected sensory descriptor was realized for each wine of the 2004 and 2005 vintages. These were submitted to ANOVA without repeats. When a significant difference was detected, Duncan's test was applied (p < 0.05).

Tables 3 and **4** present the mean values of intensity of each selected descriptor for the 2004 and 2005 vintage wines, respectively (p < 0.05). The primary difference was the contrast

Table 3. Mean Descriptive Ratings for Sensory Evaluation of the Wines from 2004 Vintage on a Nine-Point Scale, with Corresponding Duncan's Test Values at p < 0.05

		mear	n of sensory	ratings		
	774-04	960-04	1160-04	1350-04	1415-04	p value ^a
			aroma			
bell pepper	3.9 b	3.1 b	4.1 b	5.7 a	6.3 a	0.000
red fruits	6.6 a	5.0 b	4.7 b	3.7 b	4.4 b	0.007
jam	6.7 a	5.3 a	3.7 b	3.2 b	3.6 b	< 0.000
spices	3.4 a	3.8 a	4.2 a	4.8 a	4.9 a	0.111
coffee/toasted	2.4 b	4.5 a	3.2 a,b	3.5 a,b	3.9 a	0.040
		ŀ	ov mouth			
bitter	3.3 c	4.1 b,c	5.4 a	4.7 a,b	5.2 a,b	0.006
astringent	3.2 b	5.0 a	4.4 a	5.1 a	4.8 a	0.009
aromatic	5.2 a,b	5.9 a	4.5 b,c	4.8 b,c	4.0 c	0.004
persistence equilibrium	4.7 a	5.0 a	4.2 a,b	3.4 b,c	3.2 c	0.001

 $^{^{\}it a}$ Different letters in the same line are significantly different at the 5% level.

Table 4. Mean Descriptive Ratings for Sensory Evaluation of the Wines from 2005 Vintage on a Nine-Point Scale, with Corresponding Duncan's Test Values at p < 0.05

		mean of se	nsory ratings	3	
	774-05	1160-05	1350-05	1415-05	p value ^a
		aroma			
bell pepper	4.5 a	4.4 a	4.8 a	6.6 b	0.005
red fruits	6.4 a	4.2 b	4.6 b	4.2 b	0.009
jam	1.3 a	2.7 a,b	2.7 b	2.6 a,b	0.014
spices	3.2 a	3.6 a	2.5 a	5.3 b	0.015
coffee/toasted	1.8 a	3.3 a	1.5 a	3.2 a	0.070
		by mouth			
tannic quality	4.6 a	5.5 b	5.6 a,b	5.6 a	0.013
astringent	4.1 b	4.8 a	4.1 a	4.3 a	0.421
aromatic persistence	4.8 a	5.3 b	4.9 a	5.3 b	0.038
equilibrium	4.2 a	5.9 b	4.6 a,b	5.1 a	0.004
Alcohol	4.6 a	5.5 b	4.8 a	5.2 b	0.042

 $^{^{\}it a}$ Different letters in the same line are significantly different at the 5% level.

between the vegetal and the berry aromas, and these were the two most highly scored aroma categories in both vintages 2004 and 2005, similar to results for South African and Californian Cabernet Sauvignon wines (22, 23).

In the 2004 vintage, two wines were strongly associated with the bell pepper aroma attribute. These corresponded to wines originating from vineyards cultivated at the highest altitudes of this study (1415-04 = 1415 m and 1350-04 = 1350 m asl). It was noted that wines originating from vines cultivated at lower altitudes (774-04 = 774 m and 960-04 = 960 m asl) were strongly marked by the red fruits aroma and jam aroma attributes. The coffee/toasted aroma distinguished the wines in the low or lower altitude samples. The 774-04 wines had a particularly low astringency in the 2004 vintage, but this attribute was not significant to distinguish the wines in the 2005 vintage. In contrast, the spice aroma was lower for the lower altitude samples. Aromatic persistence was high in 2004 but not in 2005 vintages.

In the 2005 vintage, only wine from the highest altitude (1415-05) was strongly marked by the bell pepper aroma. The contrast between 1415 (bell pepper aroma) and 774 wines (red fruits aroma) was only in the 2004 and 2005 vintages. The jam aroma separated the contradictory mode of 774 wines from the other wine samples, being that more of them were from 2004 than 2005 vintages. A good "equilibrium" was perceived for 774-04 and 774-05 wines.

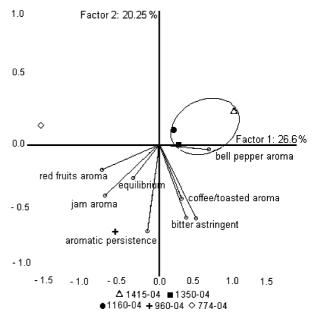


Figure 1. PCA of the wines sensory profile (2004 vintage) using factor $1 \times$ factor 2 (where 1415 = 1415 m, 1350 = 1350 m, 1160 = 1160 m, 960 = 960 m, and 774 = 774 m asl).

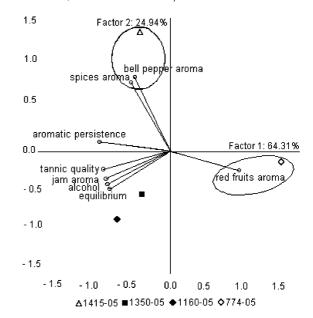


Figure 2. PCA of the wines sensory profile (2005 vintage) using factor $1 \times$ factor 2 (where 1415 = 1415 m, 1350 = 1350 m, 1160 = 1160 m, and 774 = 774 m asl).

PCA was performed on the correlation matrix using the attributes that differed significantly by ANOVA for wines of 2004 and 2005. The judges' scores for the sensory analyses were averaged on the PCA graphs (**Figures 1** and **2**).

Figure 1 presents the axes factor $1 \times \text{factor } 2$ of the PCA regarding the sensory analysis results of the 2004 wines, which explain 46.85% of the total variance among the data. The first axis represents 26.60%, and the second axis represents 20.25% of the total dispersion. The factor 1 axis represents the opposition of red fruits and bell pepper aromas. The factor 2 axis was negatively correlated with bitter, astringent, and aromatic persistence. These data confer with the results obtained in the sensory evaluation of the 2004 vintage, in which wine 1415-04 received the highest scores of the sensory panel in relation to the bell pepper aroma attribute. The wine originating from the vineyard situated at 960 m asl (960-04) was negatively correlated

Table 5. MIBP and Norisoprenoids Levels in Cabernet Sauvignon Wines from Different Altitudes

					concentrat	ion (ng/L) ^a				
			2004 vintage					2005 vintage		
compounds	774-04	960-04	1160-04	1350-04	1415-04	774-05	960-05	1160-05	1415-05	cv (%) ^b
MIBP α- ionone	18.09 b 75.12 a	18.64 b 162.16 b	23.64 b 68.20 a	30.12 a 31.95 c	39.62 a 66.34 a	12.14 c 89.11 a	9.26 b 180.12 c	8.40 b 13.17 b	42.12 a 89.36 a	12 12
β - ionone β -damascenone	195.33 a 16496 a	83.22 b 13331 a	174.42 a 7771 b	122.05a 7831 b	144.11 a 17196 a	142.18 a 14720 b	98.16 c 14352 b	114.03 b 9483 b	139.31 a 16571 a	6

^a Means of two repetitions. Different letters in the same line are significantly different at the 5% level (Tukey HSD test). In bold are results below the quantification limits of the method (219 and 96 ng/L for α - and β -ionones, respectively). ^b Method's variation coefficient.

to both of these axes and strongly correlated with the variable aromatic persistence (**Figure 1**). Projection of the cases onto the first two axes shows that the wines originating from higher altitudes (1415-04, 1350-04, and 1160-04) were positively correlated with the bell pepper aroma attribute. Interpretation of these two PCA projections for 2004 vintage Cabernet Sauvignon wines permits the characterization of wines originating from altitudes above 1160 m as vegetative wines, principally characterized by the olfactory attribute bell pepper aroma, and wines originating from the lowest altitude studied (774 m asl) are characterized by the attribute red fruits aroma.

PCA on the sensory scores of the 2005 vintage wines explains the total dispersion of data more satisfactorily than for wines of the 2004 vintage. Figure 2 presents the PCA factor $1 \times$ factor 2 axes regarding the results of sensory analysis for 2005 vintage wines, which explain 89.25% of the total variance of the data. The first axis represents 64.31%, and the second represents 24.94% of the total dispersion. The factorial coordinates show that the factor 1 axis was strongly positively correlated with the variables red fruits aroma and strongly negatively correlated with the variables jam aroma, spices aroma, tannic quality, aromatic persistence, equilibrium, and alcohol. The factor 2 axis was strongly positively correlated with the variables bell pepper and spices aromas. Projection of the cases onto the variables revealed a strong correlation between wines originating from the highest altitude (1415 m asl) with the factor 2 axis, indicating its direct correlation with the bell pepper aroma attribute, while wine 774 showed a strong correlation to the red fruits aroma attribute. These results are in agreement with the sensory analysis of both vintages.

GC-MS Analyses. Validation of the Method. The square of the correlation coefficient of the regression line, obtained from the calibration data for MIBP, α - and β -ionone, and β -damascenone, gave R^2 values varying between 0.9938 (α -ionone) and 0.9981 (MIBP). The repeatability of this method for all of the molecules measured gave presenting variation coefficients of 12, 12, 6, and 3% for MIBP, α - and β -ionone, and β -damascenone, respectively. The detection/quantification limits for all of the compounds measured were as follows: 2.4/7.8, 65.7/219.0, 28.8/95.9, and 160.0/533.3, respectively, for MIBP, α -ionone, β -ionone, and β -damascenone. MIBP quantification was reliable at values as low as 8 ng/L. Because of the sensory detection limit of this molecule in wines (10-16 ng/L) (16) and to the rapidity and simplicity of this method and the possibility of MIBP quantification, the use of this method provides advantages for routine analyses, as previously reported by other researchers (5, 6).

Climate Data. The climatic data have been collected by the five meteorological stations for the two vintages (2003/2004 and 2004/2005). Both of the vintages were characterized by an important rainfall index in the vineyards evaluated. The summer of vintage 2003/2004 was strongly marked by a high pluvio-

metric index in the months of December and January for the vineyard at 1415 m asl. In this same vintage, weak precipitations were observed during the maturation period for the vineyard situated at 960 m asl. In general, particularly abundant precipitations were observed between October and January and also in the months of April and May in both vintages. In the 2004/2005 vintages, a strong reduction in the pluviometric index was observed for the vineyard situated at 1415 m asl, especially when compared with the period from October to January of the 2003/2004 vintages. In 2004/2005, the vineyard situated at 774 m asl presented the highest annual rainfall. In relation to temperatures, the months of January and February were particularly hot for the vineyards situated at 774 m, 960 m, and 1160 m asl in both vintages. During the maturation period, minimum temperature values between 10.8 and 16.3 °C were registered.

Chemical, Sensory, and Seasonal Climatic Variation Data and Correlation Analysis. The concentration results of C₁₃norisoprenoids and MIBP in the wines from the two vintages are presented in Table 5. In relation to the norisoprenoid concentrations, the α -ionone concentration found in the wines was lower than the olfactory detection limit of this molecule (400 ng/L) (17), and it was always detected below the method quantification limit. Consequently, this compound cannot be considered to be organoleptically significant in the extracts of Cabernet Sauvignon wines. In contrast, the β -ionone concentration was higher than its olfactory detection limit (90 ng/L) (11), and this compound could be a representative aromatic component in the wines odor analyzed, leading them to floral or fruity notes. Regarding the relation between α - and β -ionone, it is interesting to observe that in both vintages, 960 wines samples are the only ones that have higher concentrations of α-ionone than β -ionone. These compound relations can be used for differentiating the Cabernet Sauvignon wines, although more research is still necessary to confirm these data. These compounds can also act in synergy between themselves or with other compounds and present an important role in wine aroma.

 β -Damascenone contents found in the Cabernet Sauvignon wines analyzed in our research were higher than the results obtained by Kotseridis et al. (6) in Merlot wines (200–1300 ng/L), especially for the wines 774, 960, and 1415; these results were verified in both vintages. Our results were lower than those reported by Simpson and Miller (9) and by Guth (10). The latter found particularly high β -damascenone concentrations ranging from 66000 to 170000 ng/L in Chardonnay wines (9) and 980000 ng/L in Scheurebe wines (10). The detection thresholds of β -damascenone vary by a factor from 4000 (24) to 50000 ng/L (9). It is clear that β -damascenone can have an important impact in the wine aroma.

The warm notes of honey, ripe fruit, and exotic fruits were associated with norisoprenoids in Chardonnay and Sauvignon blanc wines by Tomasi et al. (14). In our research, an association between a high concentration of β -damascenone and the highest

Table 6. Climatic Description of Each Season (Winter and Summer) for the Period 2003–2005^a

				tempera	ture (°C)					
	min	imum	max	kimum	m	nean	thermal	amplitude	rainfa	all (mm)
	winter ^b	summer	winter	summer	winter	summer	winter	summer	winter	summer
				to 77	74 m (774 wine	es)				
2003/2004	8.8	15.7	22.4	28.7	14.3	20.9	13.6	12.5	514.6	306.4
2004/2005	8.8	16.8	21.2	29.7	13.9	22.3	12.4	12.7	615.6	271.6
				to 96	60 m (960 wine	es)				
2003/2004	6.5	13.8	23.5	24.2	12.7	[′] 17.9	17.0	10.4	339.4	130.2
2004/2005	10.8	15.8	17.2	24.3	14.5	20.4	6.4	8.5	648.1	466.7
				to 116	60 m (1160 wir	nes)				
2003/2004	8.2	12.8	20.2	22.6	11.3	16.7	12.8	9.8	121.9	230.1
2004/2005	8.4	13.7	16.9	25.6	12.7	18.8	8.5	12.0	173.6	368.6
				to 135	50 m (1350 wir	nes)				
2003/2004	8.2	14.3	19.7	24.9	13.3	18.6	11.4	10.6	607.8	854.9
2004/2005	7.5	13.1	18.7	23.7	12.5	17.6	11.3	10.6	376.8	1142.8
				to 14	15 m (1415 wir	nes)				
2003/2004	7.4	12.1	16.4	21.6	11.0	15.8	9.0	9.3	443.9	278.8
2004/2005	7.1	12.6	15.4	22.9	10.5	16.8	8.3	10.0	475.3	386.2

^a Values are means for the weather station network near to the vineyards. ^b June, July, August, and September. ^c December, January, February, and March (harvest in March for 774 samples and in April for all of the others samples).

scores of red fruit aroma can be made, except to the wine 1415 wines where this aroma may have been masked by a particularly high concentration of MIBP, responsible for the vegetal aroma (**Tables 3–5**).

In the present research, a significant relation between vineyard altitude and α - and β -ionone and β -damascenone concentrations in the wines was not observed (p > 0.05), both for the 2004 and for the 2005 vintage (data not shown).

It is known that the pyrazines, chiefly MIBP, strongly contribute to the vegetal bell pepper aroma in Cabernet Sauvignon wines. However, it is important to observe that these pyrazines are not the only compounds responsible for many facets that define a grape or wine as vegetative. Kotseridis and Baumes (26) have shown that vegetative notes could also be attributed to aldehydes such as decanal and (E,Z)-nona-2,6-dienal.

The research has also demonstrated that MIBP concentrations in grapes and wines are influenced by irrigation of the grapevine, variety, season, climate, and sunlight fruit exposure (1, 25). Cabernet Sauvignon wines have been found to have MIBP concentrations in the range of 3.6–56.3 ng/L by Allen et al. (3) and approximately 3–36 ng/L by Hashizume and Umeda (5).

An important effect of the vintage on the MIBP concentrations in the wines was observed. In the 2004 vintage wines, the MIBP concentrations were greater than the mean olfactory detection limit of this molecule in red wines, 15 ng/L (16). For wines 1160-05, 960-05, and 774-05, MIBP concentrations were much lower as compared to the 2004 vintage (Table 5). However, for the wine originating from the vineyard situated at the highest altitude, a slight increase in MIBP concentration occurred in the 2005 vintage in relation to that of 2004. It should be highlighted that the 2004 vintage wines presented MIBP concentrations well above the olfactory detection limit and were confirmed as extremely vegetal by the sensory panel, which presented high scores for the bell pepper aroma attribute. In the 2005 vintage, MIBP concentrations were above the olfactory detection limit in only one of the four wine samples analyzed (1415-05 wines). MIBP contents in wines have always shown a consistent relationship between winegrape variety and grapegrowing conditions. Its presence has been associated with a lack of ripeness of grapes (16). However, according to the maturity analyses carried out in the grapes at the moment of harvest (data not shown), commercial maturation of Cabernet Sauvignon has been well-reached, with grapes presenting high total solid soluble (TSS) values (range between 20.3 and 23.5 °Brix), low titratable acidity, and maturation indexes (TSS/acidity ratio between 25 and 38). Consequently, all of the wines have presented a high alcohol content (Table 2). Thus, we can suggest that the presence of MIBP in these wines was not related to with a lack of grape ripeness. MIBP is stable after vinification; it persists in the wine during its aging. However, the actual methoxy pyrazine precursors have not been definitively determined. It is found in the prevéraison berry, but it is not known whether these pyrazines are formed in the berry or whether they are transported to the berry from the vine vegetative structures (16). Research remains to be done on a complete understanding of the presence of pyrazines in grapes.

Climatic data from the summer and winter seasons of the 2003/2004 and 2004/2005 vintages were associated to the sensory analysis results of both vintages. The mean data of minimum, maximum, and mean temperatures, thermal amplitude, and rain incidence (mm) are presented in **Table 6**.

Analyzing the climatic data revealed that in the 2004, the highest temperatures occurred in the summer in the vineyards situated at 774 and 960 m asl; samples originating from these vineyards were more readily associated with red fruits and jam aromas (**Table 3**). In 2005, despite the considerable increase in rain volume in winter and a slight decrease in thermal amplitude in relation to the previous year, observation revealed that similar climatic conditions were recorded for the vineyard situated at 774 m asl, accompanied by a strong association of wine from this region with the red fruits aroma, but not with jam aroma attribute for this vintage (**Table 4**).

The wines originating from the vineyard situated at 1415 m asl in both the 2004 and the 2005 vintages were strongly associated with the bell pepper aroma attribute. Observation showed wines that received the highest scores for this attribute also received higher scores for spices aroma (**Tables 3** and **4**). The results of MIBP concentration analysis point to the fact that in the greatest altitude (1415 m asl), the temperature was lower in relation to the remaining regions studied, both in winter

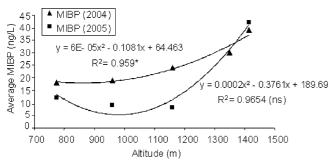


Figure 3. Concentration of MIBP, from 2004 and 2005 vintages, in response to vineyard altitude. *Indicates significance at p < 0.05.

and in summer, and the MIBP concentration was clearly greater in relation to wines originating from the other regions. These results agree with studies realized on Cabernet Sauvignon and Sauvignon blanc varieties, where the concentration of methoxypyrazines was greater in grapes cultivated in cooler climatic conditions (1, 7). Prior research indicates that lower temperatures related to the period that antecedes véraison more significantly influence the MIBP concentration in grapes than after their maturation (7).

For the 2004 vintage, with the exception of the wines originating from two vineyards situated at the highest altitudes (1415-04 and 1350-04 wines), the remaining wines were not strongly characterized by the sensory bell pepper attribute. However, the results of the quantitative analysis of MIBP showed values above the olfactory detection limit of this compound in all of the red wines analyzed in this vintage (>15 ng/L), thus indicating that the sensory panel only identified as bell pepper aroma, wines containing greater MIBP concentrations, and were comparatively unable to identify lower concentrations (Tables 3-5). Allen et al. (2), while evaluating Australian Sauvignon blanc wines with increasing concentrations of added MIBP, observed similar results. The authors verified that the sensory panel, composed of judges experienced in the evaluation of these wines, was capable of distinguishing the aroma of bell pepper only in wines with a relatively high quantity of MIBP (26.9-33.9 ng/L) but was unable to distinguish the same in wines with lower quantities (4.7-12.0 ng/

In both vintages, the wines originating from vineyards situated at 1160 and 1350 m asl were characterized by the attributes aromatic persistence and equilibrium. The two tasting descriptors tannic quality and alcohol, previously added to the sensory descriptors of the 2005 vintage wines, also presented greater sensory scores for these wines.

With the aim of correlating the chemical analyses results of these wines with vineyard altitude, regression analyses were realized. Because the MIBP concentration in the grape is intimately related with viticulture conditions, such as growing temperature (3, 7), research aimed at relating vineyard altitude with MIBP concentrations is required. Second-degree polynomial models were applied to the results of MIBP concentrations (ng/L) in the wines, as a function of vineyard altitude for the 2004 and 2005 vintages. A high determination coefficient was verified in both vintages, although only significant for the 2004 vintages (p < 0.05) (**Figure 3**). The 1350 wine sample of 2005 vintage (1350-05) was lost during the samples transport from Santa Catarina to Bordeaux. Probably the lack of 1350-05 samples made it difficult to determination the coefficient result significance for the relationship between MIBP and altitude of 2005 vintage.

Table 7. Correlation Analysis among Temperature Data Set, Vineyard Altitude, and MIBP Content in the Wines

MIBP content	MIBP content	vineyard altitude	minimum temp	maximum temp	average temp	thermal amplitude
vineyard altitude	0.775					
minimum	-0.850	-0.956				
temp maximum temp	-0.863	-0.979	0.976			
average temp	-0.827	-0.681	0.735	0.772		
thermal amplitude	-0.864	-0.978	0.986	0.998	0.775	

Correlation analyses with data of the two vintages confirm that the MIBP content in the wines was positively correlated with altitude vineyard and strongly negatively correlated with seasonal temperature data (**Table 7**). A strong negative correlation was also observed between the vineyard altitudes with seasonal temperature values. This observation is important because it shows that in the highest vineyards both winter and summer seasons are cooler.

In conclusion, considering the results of the descriptive and sensory analyses, the wines originating from vineyards situated at the highest altitude studied (1415 m asl) were strictly associated with the sensory attribute bell pepper aroma, while wines produced at the lowest altitude (774 m asl) were considered more closely associated with the attribute red fruits aroma. An insignificant relation was observed between α - and β -ionone and β -damascenone concentrations in the wines and the vineyard altitudes studied. It is, however, clear from these results that seasonal climate is not solely responsible for the wine aroma characteristics, and the influence of other factors in these sites, such as soil attributes and sunlight, should be investigated in future researches. It is worth emphasizing the importance of characterizing the terroir as a whole to more clearly understand the characteristics of the Cabernet Sauvignon wine recently produced in this region, which presents distinct climatic and orographic conditions from the remainder of Brazil.

ACKNOWLEDGMENT

Special thanks are extended to Hamilton Justino Vieira and Cristina Pandolfo for their contribution with meteorology data and to John Almy for the English corrections on this article. We acknowledge the assistance of EPAGRI for the microvinification of the wine and to viticulturists for providing the grape samples. We also thank the judges who conducted the descriptive analyses and the Editor and anonymous reviewers for the comments and suggested improvements to the manuscript.

LITERATURE CITED

- Allen, M. S.; Lacey, M. J. Methoxypyrazine grape flavour: Influence of climate, cultivar and viticulture. *Die Wein-Wissenschaft*. 1993, 48, 211–213.
- (2) Allen, M. S.; Lacey, M. J.; Harris, R. L. N.; Brown, W. V. Contribution of methoxypyrazines to Sauvignon blanc wine aroma. Am. J. Enol. Vitic. 1991, 42, 109–112.
- (3) Allen, M. S.; Lacey, M. J.; Boyd, S. Determination of methoxypyrazines in red wines by stable isotope dilution gas chromatography mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 1994, 42, 1734–1738.

- (4) Bayonove, C.; Cordonnier, R.; Dubois, P. Etude d'une fraction caractéristique de l'arôme du raisin de la variété Cabernet Sauvignon; mise en évidence de la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine. C. R. Acad. Sci. Paris 1975, 281, 75–78.
- (5) Hashizume, K.; Umeda, N. Methoxypyrazine content of Japanese red wines. *Biosci., Biotechnol., Biochem.* 1996, 60, 802–805.
- (6) Kotseridis, Y.; Anocibar Beloqui, A.; Bertrand, A.; Doazan, J. P. An analytical method for studying the volatile compounds of Merlot noir clone wines. Am. J. Enol. Vitic. 1998, 49, 44–48.
- (7) Lacey, M. J.; Allen, M. S.; Harris, R. L. N. Brown, W. V. Methoxypyrazines in Sauvignon blanc grapes and wines. Am. J. Enol. Vitic. 1991, 42, 103–108.
- (8) Sala, C.; Mestres, M.; Martí, M. P.; Busto, O.; Guasch, J. Headspace solid-phase microextraction analysis of 3-alkyl-2methoxypyrazines in wines. J. Chromatogr. A 2002, 953, 1-6.
- (9) Simpson, R. F.; Miller, G. C. Aroma composition of Chardonnay wine. Vitis 1984, 23, 143–158.
- (10) Guth, H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* 1997, 45, 3027–3032.
- (11) Kotseridis, Y.; Baumes, R. L.; Bertrand, A.; Skouroumounis, G. K. Quantitative determination of β -ionone in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *J. Chromatogr. A* **1999**, 848, 317–325.
- (12) Naiker, M. β-Damascenone-yielding precursor(s) from Cabernet Sauvignon grapes. S. Pac. J. Nat. Sci. 2001, 19, 11–17.
- (13) Naiker, M.; Allen, M. β-Damascenone a potent flavourant in grape juices and wines. Aust. Grapegr. Winem. 1996, 390, 9–10.
- (14) Tomasi, D.; Calo, A.; Costacurta, A.; Aldighieri, R.; Pigella, E.; di Stefano, R. Effects of the microclimate on vegetative and aromatic response of the vine variety Sauvignon blanc, clone R3. Riv. Vitic. Enol. 2000, 53, 27–44.
- (15) Williams, P. J.; Sefton, M. A.; Francis, L. I. Glycosidic precursors of varietal grape and wine flavour. In *Flavour Precursors*, *Thermal and Enzymatic Conversions*; Teranishi, R., Takeoka, G. R., Günterm, M., Eds.; ACS Symposium Series 490; American Chemical Society: Washington, DC, 1992; pp 74– 86
- (16) Roujou De Boubée, D.; Van Leeuwen, C.; Dubourdieu, D. Organoleptic impact of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine on red Bordeaux and Loire wines. Effect of environmental conditions on concentrations in grapes during ripening. J. Agric. Food Chem. 2000, 48, 4830–4834.

- (17) Fazzalari, F. A. Compilation of Odor and Taste Threshold Values Data; ASTM Data Series DS 48A; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA, 1978.
- (18) Mateus, N.; Marques, S.; Gonçalves, A. C.; Machado, J. M.; de Freitas, V. Proanthocyanidin composition of red *Vitis vinifera* varieties from Douro Valley during ripeness: Influence of cultivation altitude. *Am. J. Enol. Vitic.* 2001, 52, 115–121.
- (19) Mateus, N.; Machado, J. M.; de Freitas, V. Development changes of anthocyanins in *Vitis vinifera* grapes grown in the Douro valley and concentration in respective wines. *J. Sci. Food Agric*. 2002, 82, 1689–1695.
- (20) Office International de la Vigne et du Vin. Recueil des Mêthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts; Office International de la Vigne et du Vin: Paris, 1990.
- (21) AFNOR. Contrôle de la Qualité des Produits Alimentaires: Analyse Sensorielle, 5th ed.; AFNOR: Paris, 1995.
- (22) Heymann, H.; Noble, A. C. Descriptive analysis of commercial Cabernet Sauvignon wines from California. Am. J. Enol. Vitic. 1987, 38, 41–44.
- (23) Carey, V. A.; Bonnardot, V. M. F.; Schmidt, A.; Theron, J. C. D. Interaction entre le millésime, le site viticole (mésoclimat) et l'arôme du vin *Vitis vinifera* L. cvs. Sauvignon blanc, Chardonnay et Cabernet Sauvignon dans la région viticole de Stellenbosch-Klein Drakenstein en Afrique du Sud (1996–2000). *Bull. OIV* 2003, 863–864.
- (24) Buttery, R. G.; Teranishi, R.; Ling, L. C. Identification of damascenone in tomato volatiles. *Chem. Ind. (London, UK)* 1988, 238
- (25) Hashizume, K.; Samuta, T. Grape maturity and light exposure affect berry methoxypyrazine concentration. *Am. J. Enol. Vitic.* 1999, 50, 194–198.
- (26) Kotseridis, Y.; Baumes, R. Identification of impact odorants in Bordeaux red grape juice, in the commercial yeast used for its fermentation and in the produced wine. J. Agric. Food Chem. 2000, 48, 400–406.

Received for review January 22, 2007. Revised manuscript received February 23, 2007. Accepted February 27, 2007. L.D.F. is grateful to CAPES for providing a doctoral scholarship Brazil/France.

JF070185U

CAPÍTULO 6

Compostos aromáticos de impacto em vinhos Cabernet Sauvignon Brasileiros utilizando Análise de Freqüência de Detecção (CG-Olfatometria)



Available online at www.sciencedirect.com



Food Chemistry

Food Chemistry 107 (2008) 497-505

www.elsevier.com/locate/foodchem

Analytical Methods

Aroma impact components of Brazilian Cabernet Sauvignon wines using detection frequency analysis (GC–olfactometry)

Leila Denise Falcão a, Gilles de Revel b, Jean Pierre Rosier c, Marilde T. Bordignon-Luiz a,*

^a Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos CAL/CCA/UFSC, Rodovia Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, 88034-001 Florianópolis, SC, Brazil

Received 10 April 2007; received in revised form 5 June 2007; accepted 25 July 2007

Abstract

The aroma profiles of Cabernet Sauvignon wines from a new grape growing region, Santa Catarina State, Brazil, were established for the first time using a Gas-chromatography-olfactometry (GC-O). Two wines were submmited to detection frequency analysis (DFA) (n=8), one having vegetative characteristics (SJA wine) and one with red fruits and jam aromas (BR wine) in a prior sensory analysis. Fourteen impact aroma descriptors were selected for judging by DFA analysis. Among these, nine compounds were identified using GC-MS, chromatographic retention times and characteristic odours: acetic acid, butyric acid, isovalerianic acid, 2-phenylethanol, methional, 2-methoxy-3-isobutylpyrazine (MIBP), β -damascenone, β -ionone and furaneol. In most, furaneol was associated with jam or caramel aroma by GC-O and its average concentrations in BR wines (252 µg/l) were significantly higher than those in SJA wine (112 µg/l). In contrast, the amount of MIBP, reported as vegetative or bell pepper aroma by GC-O analysis, was much higher in SJA (0.040 µg/l) than BR (0.018 µg/l) wine samples. In the two wines evaluated, β -damascenone was measured at concentrations that are probably responsible for positive fruity notes and by to mask the vegetal aroma of MIBP in BR wine sensory analysis. © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: GC-olfactometry; Detection frequency analysis (DFA); Brazilian Cabernet Sauvignon wines; GC-FID/FPD/MS

1. Introduction

Identification and ranking of odour active components in wines involves both human olfactory perceptions in concert with instrumental measurements. GC-Olfactometry (GC-O or GC-sniffing) quantifies impact odorants in foods using the human nose as a detector. The human nose is often more sensitive than any instrumental detector, and GC-O is a powerful tool for measuring flavours and perfumes, as well as any odoriferous product (Pollien et al., 1997). The GC-O methods that have been developed and applied can be categorized into three general approaches:

extract dilution methods, intensity methods, and the detection frequency method. Dilution methods are based on sensory evaluations of stepwise aroma extract dilutions until no odour is perceived (Acree, Cunningham, & Cunningham, 1984; Grosch, 1993). Component ranking is based on the assumption that the higher the dilution at which a compound can be detected by GC-O, the more significant is the odour component. However, the variability of human olfactory sensitivity requires many different evaluators for each GC-O. Psychophysics principles need to be applied to the interpretation of the data (Stevens, 1975). Intensity methods also employ human judges to assess the intensity of eluting odour components in an aroma extract, submitted to GC-O (Pollien et al., 1997). Detection frequency analysis (DFA) (Pollien et al., 1997) is based on the assumption that the relative number of subjects

^b UMR 1219 œnologie, Université Victor Segalen Bordeaux 2, ÎNRA, ISVV, Faculté d'Œnologie, 351Cours de la Libération, F-33405 Talence, France

^c Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina (EPAGRI-SC), Estação Experimental de Videira, Brazil

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 (0) 3721 5376; fax: +55 (0) 3721 9943. E-mail addresses: leiladfalcao@yahoo.com.br (L.D. Falcão), bordign@cca.ufsc.br (M.T. Bordignon-Luiz).

detecting an odour at any given retention time, during a GC-O run reflects the relative importance of the odour component. From a preliminary dilution level injection the percentage of panellists who detect an odour is computed over the entire GC run. The unit of olfactogram peak height is the NIF (nasal impact frequency). Because this method is based on the response of a whole panel, the inattention factor, and specific anosmia on the final olfactogram is minimized. However, 6–10 panellists are required for a repeatable result, and this requires the same number of injections (Debonneville, Orsier, Flament, & Chaintreau, 2002). In contrast to the dilution methods, that utilize multiple replicates using the same few individuals, the detection frequency analysis involves only one concentration level.

Impact aroma compounds can be used to support and guide the production of optimum quality wines. Campo, Ferreira, Escudero, and Cacho (2005) considered GC-O to be a useful tool for differentiating Madeira wines (Malvazia, Boal, Verdelho and Sercial grape varieties) and for screening active odorants. The wine aromas were mainly characterized as candy, nutty, woody, toasty, lacquer and dried fruit. Ferreira, Lopez, and Cacho (2000) evaluated Spanish single-variety red wines from Grenache, Tempranillo, Cabernet Sauvignon and Merlot grapes by HRGC-MS to quantify 47 odorants, previously identified as potential aroma contributors, by olfactometric techniques. Within the concentration ranges found in wines, ethyl octanoate, β-damascenone, ethyl hexanoate, isovalerianic acid and isoamyl acetate were dominant. Isoamyl and betaphenylethyl alcohols, fatty acids, 2,3-butanedione and ethyl butyrate also contributed significantly. In another study done on the flavour of sweet Muscat wines, GC-O was considered a useful tool for evaluating the relationship between the consensual descriptors of flavours and the identifiable volatile substances in these wines (Cutzach, Chatonnet, & Dubourdieu, 1998).

In this study, Cabernet Sauvignon wines from five young vineyards in the State of Santa Catarina (southern Brazil) were examined. In this region, *Vitis vinifera* grapes have been raised since 2000. The main objective of this work was to use GC–O analysis to characterize active odorants in Cabernet Sauvignon wines (2004 vintage) from two vineyards from this new grape growing region. Quantitative analysis was also carried out on the highest impact active odorants using GC–FID/FPD/MS. A secondary objective was to evaluate the DFA method for its ability to screen powerful odorants in young Cabernet Sauvignon wines.

2. Material and methods

2.1. Wine samples

Wines from the 2004 vintage of Cabernet Sauvignon variety, taken from five vineyards in Santa Catarina State (SC), Brazil, were analyzed by GC-O: codes SJA (coordi-

nates: 28°16′41" lat. and 49°55′96" long.) and SJB (coordinates: 28°19′0″ lat. and 49°34′51″ long.) correspond to São Joaquim vineyards, at 1415 and 1160 m asl, respectively; AD corresponds to Agua Doce vineyard (coordinates: 26°43′30″ lat. and 49°55′60″ long.) at 1350 m asl; BR corresponds to Bom Retiro vineyard (coordinates: 27°53′5″lat. and 49°34′51" long.) at 960 m asl and VID corresponds to Videira vineyard (27°0'14" lat. and 51°9'0" long.) at 774 m asl. The wines were produced under the same micro-vinification conditions at EPAGRI (Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina), in Videira, SC, Brazil. The grapes were separated from the stalks, crushed and maintained in a 201 capacity stainless steel vat. The maceration period was 10 days, with two daily pumpings over at 22 °C. The must was separated from the solid parts and transferred to 131 capacity stainless steel vats. Prior to initiating alcohol fermentation, a commercial sulfiting agent (20 g/100 kg of must, corresponding to 10 mg/l of free SO₂) (Noxitan, Pascal Biotech, Paris), Sacharomyces cerevisae strain (20 g/100 kg) (Fermol Rouge, Pascal Biotech, Paris) and commercial enzymes with pectinolytic activity (2-4 g/hl) (Pectinex SPL/Ultra, Pascal Biotech, Paris) were added to the musts. Malic acid consumption by lactic bacteria occurred spontaneously within 20–25 days. Once alcohol fermentation had finished, the wines were chilled to -4 °C for 10 days, Noxitan (35 mg/l of free SO₂, on average) was added, before bottling. All the samples were 20 months old at the time of analysis. The wine samples were stored at 5 °C prior to analysis and were analyzed at Bordeaux University.

2.2. Reagents

Reagents (and their respective sources) were: dichloromethane (ultra-high-purity, Merck, Darmstadt, Germany), diethyl ether (99.7% min, SDS, France), hexane (99.7%, SDS, France), 2-methoxy-3-methyl pyrazine (Aldrich Chemicals Co., Millwaukee, WI, USA), 2-methoxy-3-isobutylpyrazine (99% pure, Aldrich Chemicals Co., Millwaukee, WI, USA), β -damascenone (77% pure GC, synthesized by Firmenich, Geneva, Switzerland), α -ionone (90% pure) and β -ionone (97% pure) (Aldrich Chemie, Steinheim, Germany), octan-2-one (Sigma, USA), 3-octanol (Aldrich Chemie, Steinheim, Germany), di-tertbutyl-p-cresol (BHT) (Aldrich Chemie, Steinheim, Germany) and (NH₄)₂SO₄ (Aldrich Chemie, Steinheim, Germany).

2.3. GC-FID-olfactometry (GC-O)

Fifty millilitre samples of wine were extracted with 4, then 2, then 2 ml of dichloromethane by stirring each mixture for 5 min. The organic phases were collected by decantation as emulsions, which were partially clarified with a stirring rod. The stable emulsion was concentrated to 10 times under a nitrogen stream before injection. GC–O

was used to determine odour-active chromatographic zones and to assess olfactory stimulus intensity. The instrument used was an Agilent HP 4890 gas chromatograph, Series II. A flower splitter connected the column exit to a FID detector and an ODO-1 glass-sniffing mask (SGE, Victoria, Australia). The 20 cm of the column was linked to the sniffing port, to permit the judges to sniff all the effluents. The GC effluent was combined with humidified air at the rate of 15 ml/min at the bottom of the mask to avoid nasal dehydration. The column used was a FFAP from SGE (BP 21, $50 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$, Courtaboeuf, France). Two microlitres of the extract were injected in splitless mode. Injector and FID-detector (when the column it was not linked to sniffing port) were both kept at 250 °C. The oven temperature was kept at 40 °C during 1 min and after it was increased at 3 °C/min from 40 °C to 220 °C and held at this temperature for a further 25 min.

GC-O-FID retention times were correlated to GC-MS retention times with a standard mixture of potent aroma compounds in the relevant retention time span, analyzed under identical chromatographic conditions. Odorants were identified by comparing their odours, chromatographic retention times and MS spectra with those of pure reference compounds.

The wine sensory profiles, previously assessed by Falcão et al. (2007), showed that the primary difference observed by sensory analysis of SJA, SJB, AD, BR and VID wine samples was the contrast between the vegetative and red fruit aromas. Then, wine samples described as vegetative (SJA) and red fruits or jam aromas (BR) were selected for DFA.

In order to identify zones responsible for fruity and vegetative odours, extracts of the five wine samples were submitted to continuous sniffing for 50 min. One judge was exchanged for another after 25 min. Following this survey, a 25 min chromatographic zone was selected to cover the retention times of the odorants. A panel of eight judges, five women and three men, who were experts in GC-O analysis, sniffed the zones produced from the two wines selected, using DFA. The same wine sample was evaluated twice by each of the eight judges. Each judge carried out one or two 25 min sessions per day. When a judge had two sessions on the same day, they were separated by 5 h. During DFA, the judges recorded the time for onset and end of a perceived odour while sniffing the effluent from the sniffing mask. The judges also noted the eluting odour characters and intensity (1 = weak, hardly recogniz)able note; 2 = clear but not intense note; 3 = intense note) of each attribute. Sniffing was carried out in a temperaturecontrolled room (20 °C).

The data from the GC–O evaluations were then compiled into aromagrams having the nasal impact frequency (NIF) as a time function: NIF = $N_t/n \cdot 100$, where N_t is the number of judges recognizing an odour at time t; n is the total number of judges exposed to the GC–O effluent at time t. A NIF score of 100% signifies that all the judges detected an odour at a certain retention time (Pollien et al.,

1997). The nasal impact frequency (SNIF) parameter was calculated as the summed minutes that one peak lasted (Nielsen & Poll, 2004).

2.4. Quantitative analysis

2.4.1. GC-MS

For C₁₃-norisoprenoids and 2-methyl-3-isobutylpyrazine (MIBP), the method of Kotseridis, Anocibar Beloqui, Bertrand, and Doazan (1998) was adapted as previously reported (Falcão et al., 2007). The procedure of Guedes de Pinho and Bertrand (1995) was used for furaneol with the following modifications: 10 µl of the internal standard octan-2-one solution (2.014 g/l in 50% ethanol solution) were added to 50 ml of wine sample. The split/splitless injector was held at 250 °C with a division of 30 ml/min and a split time of 0.5 min. The temperature of detector was 250 °C. The carrier gas pressure (Helium 5.6 Alphagaz) was 18 psi with a linear speed of 4.1 ml/min. The oven temperature programme was held for 5 min at 60 °C, then increased at 3 °C/min to 200 °C, then held at this temperature for 15 min. Quantification was carried out in SIM mode, with the following ions: m/z = 57, 85 and 128 for the qualifier, using m/z = 128 for the quantifier. The mass chromatograms were recorded in the electron impact (E_i) mode ($E_i = 70 \text{ eV}$). The mass range was 50-600 m/z.

2.4.2. GC-FID

Two hundred microlitres of octan-3-ol solution (400 mg/ 1 in 50% ethanol) and 300 μl of an orthophosphoric acid solution (1/3) were added to the 50 ml wine sample. The sample was extracted consecutively (for 4, then 2, then 2 min) with 5 ml ether/isohexane (1:1, v:v). A Carlo Erba HRGC 5300 gas chromatograph (Thermo Separation Products, Courtabouf, France), equipped with a FID detector was used. The column was a FFAP capillary column (BP 21, $50 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$, film thickness $0.25 \mu\text{m}$; SGE, Courtaboeuf, France). Injection of 2 µL of extract was done in split/splitless mode (division: 30 ml/min and split time: 0.5 min). The carrier gas pressure (hydrogen 5.0) was 8 psi with a linear speed of 1.5 ml/min. The oven was held for 5 min at 40 °C, then raised at 2 °C/min to 220°C, then held at 220 °C for 25 min. The injector and detector temperature were 200 °C and 250 °C, respectively.

2.4.3. GC-FPD

The method used was one described by Beloqui and Bertrand (1995). The 50 μ l wine sample was supplemented with the following before extraction: 50 μ l of 4-(methylsulfanyl) phenol at 702 mg/l (hydroalcoholic solution, 50% of ethanol) as internal standard, 200 μ l of di-tercbutyl-para-cresol (BHT) at 1.1 mg/l and 300 μ l of orthophosphoric acid (1/3) (v/v with water). Dichloromethane, 5 ml, was added and the mixture was shaken for 5 min and the aqueous layer was reshaken with fresh dichloromethane. The combined extract was dried with 5.0 g anhydrous sodium sulphate and concentrated under nitrogen to

Table 1 GC–O observations in Brazilian Cabernet Sauvignon wines

Stimuli nos. GC-O RT (min)		Odour description	Wine san	nplesa	ples ^a				
			SJA	SJB	BR	VID	AD		
1	3.4–3.6	Fruity	1	1	3	_	1		
2	4.9	Menthol	1	_	2	_	_		
3	5.4-5.7	Banana, cooked banana	1	2	3	2	1		
4	8.1	Garlic, toasted	_	1	1	_	-		
5	6.3	?	1	_	1	_	1		
6	8.4	Jam, cooked red fruits	1	_	2	_	_		
7	8.4–8.7	Heated milk, roasted	1	1		1	_		
8	11.8–12.15	Fruity, strawred fruits	1	1	1	1	1		
9	13.1–13.2	Vinegar	1	2	3	3	1		
10	14.1–15.8	Vegetable, green pepper	3	3	1	1	2		
11	16.2–16.6	Flowery	_	1	_	1	_		
12	16.7–17.5	Grilled, coffee torrefied	1	_	1	2	_		
13	17.4–17.5	Strawred fruits, fruity	1	1	2	1	2		
14	17.4–17.9	Unpleasant, sulphur	1	_	1	-	_		
15	17.5–18.7	coffee torrefied	1	-	3	1	_		
16	18.8	Green, vegetable	2	-	_	1	-		
17	19.1–19.6	Cheese, sulphur	1	1	1	1	1		
18	19.7–21.1	Dirty socks, old cheese	1	3	3	3	3		
19	22.3	Pear, soaped	-	_	1	_	_		
20	22.8	Vegetable, green wood	1	-	1	3	-		
21	23.1–23.2	Flowery	3	1	_	1	1		
22	23.3–23.4	Spices	_	_	1	-	1		
23	23.5–23.8	Pleasant, soap, rose	_	_	1	1	_		
24	24.7	Vegetative	_	_	_	1	-		
25	24.8–26.1	Peach, canned apple	3	2	3	2	1		
26 27	25.75 25.85	Strawred fruits, cherry Violet	_	_	_	1 1	1		
28			_		_	1	1		
28 29	26.4–27.1	Spices, flowery	3	1 1	- 1	1 1	3		
30	27.2–27.3 27.6	Vegetable, onions Cooked	1	_	_	_	3		
31	27.9–28.0	Animal, sweat	2	1	_	- 1	1		
32	28.2	Spices, black pepper	1	_	2	_	1		
33	28.4	landly, dust	1	_	_	_	1		
34	30.4	Honey	_	1	_	_	1		
35	30.7	Spices	_	_	_	1			
36	31.0	Rose	2	3	3	3	3		
37	32.9–33.29	Flowery, violet	_	1	- -	1	_		
38	33.3–33.6	Pear, peach	1	_	1	1	_		
39	34.4–36.6	Caramel, cooked strawred fruits	1	3	3	3	2		
40	35.1	Spices	_	_	=	1	_		
41	35.5	Leather	=	_	_	1	_		
42	35.9–36.3	Plastic, rubber	1	_	_	2	_		
43	36.3	Toasted almond	_	_	_	1	_		
44	36.8	Sulphur	_	_	_	_	1		
45	36.9	Flowery	1	_	_	=	_		
46	38.1	Animal, sweat	_		1	_	2		
47	39.1	Jam	_	_	1	_	_		
48	38.1-41.4	Curry, spicy	1	3	2	3	3		
49	40.8	Smoky	_	_	1	_	-		
59	41.4-41.8	Spicy, black pepper	1	_	1	_	-		
51	41.0-41.7	Leather, animal	_	1	_	1	_		
52	42.8	Smoky	_	_	1	1	_		
53	43.3	Vegetable, green beans		1	_	1	_		
54	44.6	Sulphur	-	1	_	-			
55	43.8	Grilled	=	_	1	-	-		
56	46.5-47.0	Spicy	_		1	_	1		
57	47.3	Sulphur				1			
58	50.2-51.9	Caramel, chocolate, faded rose	1	1	1	3	3		
59	51.6-51.8	Groove	-	-	_	1	-		
60	52.7	Cooked	-	-	1	-	-		
61	53.7	Flowery	-	-	1	-	-		
62	54.0	Sulphur			_	_	1		

^{? =} Compound not described. 1 = weak, hardly recognizable note; 2 = clear but not intense note; 3 = intense note. In bold, odorant zones common for every wine.

^a Average results of two experienced sniffers (in duplicate).

one-fourth of its initial volume. Two microlitres of the sample extract were injected into an Agilent Tech., HP 6890 gas chromatograph Series II, fitted with a flame photometric detector (FPD). The column was the same as that used above. The oven temperature was held for 1 min from 40 °C, then increased at 3 °C /min at 40–220 °C, then held at 220 °C for 20 min. The carrier gas was helium 5.6 (1.5 ml/min). The injector was a splitless system: the splitless time was 20 s and the split vent 30 ml/min. The injector and detector temperatures were 250 °C and 220 °C, respectively.

Quantitative data for the identified compounds were obtained by square root of the relative area interpolation versus the internal standard area. The identification was confirmed by retention times compared with those of standards and compared also with their mass spectra (NBS75K library) in SCAN mode.

3. Results and discussion

3.1. Olfactometric data selection of Cabernet Sauvignon wines

This analysis had two complementary objectives. The first was to characterize the odorant zones of the five Cabernet Sauvignon wines that were recently produced in Santa Catarina State, Brazil. SJA and BR wine samples were previously reported to be distinguished, respectively by vegetative and red fruits/jam notes in sensorial analysis (Falcão et al., 2007). The second was to determine what 25 min chromatographic zone revealed the common vegetative, red fruits and jam odorants of these wines. In this step, two judges, experienced in GC-O analysis, carried out olfactory evaluation using a three points scale on the five wines. The data included chromatographic retention times of odour detections, odour descriptions and intensities (Table 1). Sixty-two different olfactometry-signals were detected (each one associated with one or more descriptors). The number of odours detected in GC-O was large because each chemical compound was perceived independently. This analysis is different from a classical sensory analysis, since odorants can have a synergistic effect in sensory analysis but not in GC-O analysis. In addition, the combination of two or more odorants can have an effect on the final aroma (more or less intense) and with a different nuance of the odorants separately. Among the 62 olfactometry signals, 14 active odours were common for every wine (stimuli nos. 3, 7, 9, 10, 13, 17, 18, 21, 25, 27, 36, 39, 48, 58 shown in Table 1) and, from these, 12 were perceived between the 10th and 35th minute retention time. This 25 min zone was therefore selected for DFA.

3.2. Ranking of odorants by DFA

Concentrated dichloromethane extracts of the BR and SJA wines were evaluated by DFA, using eight judges

Table 2. The main odorant active zones in two Cabernet Sauvignon wine previously distinguished by sensory analysis

Peak	BR wine					Peak	SJ(A) wine				
	Odour description	Compound	Int.*	NIF	SNIF		Odour description	Compound	Int.*	NIF	SNIF
Total minutes	ninutes				54.4						56.4
_	Green apple, artificial fruit, coconut	n;	6.0	0.79	1.5	1	Artificial fruit	ni	6.0	73.2	2.3
2	Vinegar	Acetic acid ^{a,b,c}	1.6	85.7	2.0	2	Vinegar, solvent	Acetic acid a,b,c	1.5	93.8	2.8
3	Bell pepper, vegetative, gas	$\mathrm{MIBP^{b,c}}$	6.0	0.79	2.2	3	Bell pepper, vegetative	$\mathrm{MIBP^{b,c}}$	1.7	6.79	4.0
							Animal, mouse, unpleasant	ni	0.7	26.8	4.1
4	Coffee torrefied, smoky	ni	1.3	66.1	1.4	4	Toasted broad	ni	0.2	33.0	8.0
5	Cheese, rancid	Butyric acid ^{a,b,c}	1.5	73.2	5.2	5	Cheese, rancid	Butyric acid ^{a, b,c}	1.2	0.79	5.7
9	Dirty socks, old cheese	Isovalerianic acid ^{a,b,c}	2.9	100.0	10.7	9	Dirty socks, old cheese	Isovalerianic acid ^{a,b,c}	2.9	100.0	9.5
	Flowery	ni	9.0	46.4	1.3						
7	Cooked potato, soup	$Methional^{a,b,c}$	1.1	51.8	2.2	7	Sulphur, cooked potato	$Methional^{a,b,c}$	1.1	45.5	2.1
&	Peach, canned apple	β-Damascenone ^{a,b,c}	2.3	80.4	4.1	~	Peach, canned apple	β-Damascenone ^{a,b,c}	2.2	100.0	7.8
	Vegetable, green	ni	1.2	66.1	2.3		Peach, flower	ni	0.4	9.61	6.0
6	Animal, sweat, spicy	ni	1.3	80.4	2.8	6	Animal, spicy, 'Knorr'	in	8.0	66.1	3.9
10	Rose, flowery	2-Phenylethanol ^{a,b,c}	2.4	87.5	8.3	10	Rose, flowery	2-Phenylethanol ^{a,b,c}	2.4	100.0	10.0
11	Violet, flowery	β-Ionone ^{b,c}	8.0	46.4	1.3	=	Violet, flowery	β-Ionone ^{b,c}	9.0	47.3	1.7
12	Jam, cooked red fruits, caramel	$Furaneol^{a,b,c}$	1.9	81.3	8.3	12	Jam, red fruits, caramel	Furaneol ^{a,b,c}	1.1	52.7	2.6
	9										

Int. = Intensity. *Scale of 1-3 (average values, n = 8, two repetitions). ni = compound not identified; NIF = nasal impact frequency; SNIF = summed minutes that one peak lasted ^a Identified by the coincidence of GC-MS spectra and retention times of pure compounds.

Identified by the peak coincidence between retention times data and characteristic aroma

Literature.

experienced in GC-O analysis (two repetitions). Quantitative analysis employing coincidence of GC-MS spectra, retention times of pure compounds and aroma characteristics resulted in the positive identification of 9 wine compounds (Table 2). All these compounds could be directly associated with odours detected by the judges in GC-O. The NIF and SNIF scores are presented in Table 2. Five of the 14 odours detected by the judges, were not identified by GC-MS, probably because their concentrations were below the method detection limit. The olfactometry profile varied between SJA and BR wines. In general, fermentative compounds, which generally occur in young wines were the most powerful odorants detected. Fourteen odours for the two wines selected by DFA were detected by at least two of the eight judges for calculated NIF scores of 45% or higher (Fig. 1, Table 2).

SNIF was more efficacy than NIF parameter in the differentiation of the wines, mainly for odours decrypted as 'vegetal' and 'jam/red fruits/caramel' (Table 2). According to the SNIF values, the most important odorants (considered to have a mean value ≥ 4.0 min) in the BR wines were: isovalerianic acid < furaneol = 2-phenylethanol < butyric acid $\leq \beta$ -damascenone, which were associated with cheese, rancid, dirty socks or old cheese, peach or canned apple, rose or flowery, jam or caramel notes, respectively. In the SJA wines, the most important zones according to SNIF values were: 2-phenylethyl alcohol < isovalerianic acid < β-damascenone < butyric acid < 2-methoxy-3-isobutylpyrazine (MIBP), associated with rose or flowery, dirty socks or old cheese, peach or canned apple, cheese or rancid and bell pepper or vegetative, respectively. These aroma profiles revealed that BR wine had a high SNIF value for

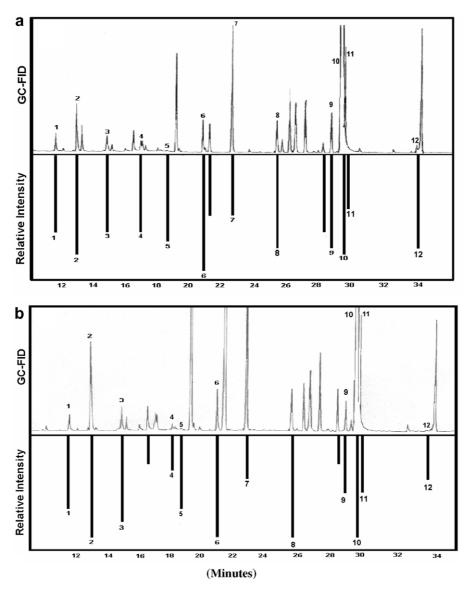


Fig. 1. GC-FID and average time-intensities of two repetitions by eight panellists of Cabernet Sauvignon wines on FFAP (BP 21) column. (a) BR wines and (b) SJ(A) wines. The numbers refer to compounds in Table 2.

furaneol, associated with jam or caramel notes. In SJA wine, this compound has a SNIF value significantly lower and the bell pepper or vegetative notes are dominant in the active odorant ranking.

3.3. Chemical quantification of active odorants

Except for isovalerianic acid and 2-phenylethanol (the two main compounds in the BR and SJA wines by GC–O analysis), all the compounds detected by GC–O gave values above the sensory olfactometry thresholds described in the literature. Table 3 shows the concentrations and corresponding threshold values of eight odorants identified in the SJA and BR wines. These data confirm that most of the data obtained in the FDA study were appropriate for GC–O analysis. Most of the compounds with high NIF and SNIF scores were also detected by GC–MS.

Escudero, Hernández-Orte, Cacho, and Ferreira (2000), demonstrated that the key odorant in oxidized wine was methional, which causes an off-flavour reminiscent of cooked vegetables. In this study, methional, in both BR and SJA wines, was described by GC-O as cooked potato. Methional could not be detected by GC-FPD in the SJA wine. MIBP was measured at 0.040 µg/ 1 by GC-MS, well above the olfaction threshold (0.015 µg/l) in SJA wine. In BR wine, this value was 0.018 mg/l only slightly above to the olfaction threshold. Therefore, the SNIF value for MIBP was 46% higher in SJA wines than in BR wines. MIBP levels in the wines were higher than those obtained by Kotseridis, Baumes, Bertrand, and Skouroumounis (1999) in Cabernet Sauvignon and Merlot wines (0.002–0.014 µg/l), but within the range found for Cabernet Sauvignon wines by Allen, Lacey, and Boyd (1994) (0.003–0.036 μg/l) and for Japanese red wines evaluated by Hashizume and Umeda $(1996) (0.0036-0.0563 \mu g/l)$.

C₁₃-norisoprenoid levels probably benefited the Cabernet Sauvignon wines evaluated in this study. From Table 3, β-damascenone levels are well above their odour threshold values (4–7 μg/l) (Ferreira, Ardanuy, Lopez, & Cacho, 1998; Pineau, Barbe, Van Leeuwen, & Dubordieu, 2007). The β-damascenone levels were higher than those found by Sabon, De Revel, Kotseridis, and Bertrand (2002) for Grenache wines (1.35–4.17 µg/l) and by Kotseridis et al., 1998 (0.2–1.3 µg/l for Merlot wines) and very much lower than those found by Perestelo, Fernandes, Albuquerque, Marques, and Câmara (2006) (500–112,100 μg/l) for Tinta Negra Mole wines. β-Damascenone may manifest itself differently in different cultivars. Odour nuance for this compound is likely to depend on its concentration and on the general composition of the wine. Our GC-O data clearly associate β-damascenone with peach or canned apple notes, similar to the results of Ferreira et al. (2000). Research carried out by Pineau et al. (2007) indicated that, in model media, β-damascenone can act as an aroma enhancer for fruity notes and can to mask the vegetal aroma of MIBP. As showed in the Table 3, in our study, MIBP was detected in concentration slightly above their olfactory threshold in the BR wine and well above in SJA wine (Table 3). But, in a previous classic sensory analysis (Falção et al., 2007), the BR wine ("960 wine") was considered as "fruity/jam aromas". It signifies that the judges of the sensory panel were not capable of detect the vegetal aroma of MIBP in the BR wine. Probably, the presence of β-damascenone at concentration well above their olfactory threshold can mask the vegetal aroma of MIBP in this wine.

2-Phenylethanol was detected in every wine in relatively higher concentration (42,730–90,160 μ g/l) than their odour threshold values in hydro-alcoholic solution (10,000 μ g/l) (Guth, 1997). This indicates that it plays an important role in wine bouquets. Furaneol was found at particularly high

Table 3
Quantification of the 8 principals compounds responsible for the odorant active zones in Cabernet Sauvignon wines and odour thresholds

Compounds (µg/l)	BR wine	SJA wine	Odour threshold value (µg/l)
Acetic acid	n.a.	n.a.	200,000 (Guth, 1997) ^a
3-Methoxy 2-isobutyl pyrazine***	0.018 ± 0.00	0.040 ± 0.00	0.015 (Roujou de Boubée et al., 2000) ^b
Butyric acid*	8160 ± 220	11430 ± 600	173.0 (Ferreira et al., 2000) ^c
Isovalerianic acid*	8830 ± 290	9330 ± 990	2.0 (Devos et al., 1990) ^d
Methional**	153.00 ± 0.00	n.d.	0.5 (Escudero et al., 2000) ^e
β-Damascenone***	13.33 ± 0.47	17.20 ± 1.91	4.0 (Ferreira et al., 1998) ^f ; 4–7 (Pineau et al., 2007) ^h
2-Phenylethanol*	$90,160 \pm 63810$	$42,730 \pm 8140$	10,000 (Guth, 1997) ^a
β-Ionone***	0.08 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.090 (Ferreira et al., 2000) ^c
Furaneol***	252.21 ± 3.90	111.47 ± 2.10	37.0 (Kotseridis & Baumes, 2000) ^g

n.a. = not analyzed. n.d. = not detected. Compounds analyzed by *GC-FID; ***GC-FPD; ***GC-MS.

- ^a The matrix was hydroalcoholic solution (10% ethanol).
- b Matrix was ethanol at 12%, with 5 g of tartaric acid, pH 3.5.
- ^c The matrix was a 11% water/ethanol solution containing 7 g/l glycerol, 5 g/l tartaric acid, pH adjusted to 3.4 with 1 M NaOH.
- ^d Matrix was water.
- ^e In synthetic wine.
- f Matrix was ethanol at 12%, with 5 g of tartaric acid, pH 3.5 adjusted with 1 M NaOH.
- ^g Matrix was a water/ethanol mixture 89:11, containing 4 g of tartaric acid and pH adjusted to 3.5 with K₂CO₃.
- h Different matrix were utilized: hydroalcoholic solution was a water/ethanol mixture (88:12, v:v), with 4 g/l tartaric acid, pH adjusted to 3.5 (0.5 N KOH); three model wines (two red and one white) and a merlot red wine.

concentration compared to its threshold in wine (37 μ g/l) (Kotseridis & Baumes, 2000) and it was higher in BR than SJA wines (Table 3). Furaneol can be found in quantities above 1 mg/l in wines from with hybrid grapes. At this concentration it produces a disagreeable strawred fruits scent (Rapp, Kripser, Engel, Ullemeyer, & Heimann, 1980). This compound was strongly linked to the caramel or red fruits jam aroma by GC–O and was responsible for this odour characteristic in sensory analysis.

Butyric acid has an unpleasant odour, described as cheese or rancid, and it is present in higher amounts in BR than in SJA wines. Measured levels are well above their threshold values, according to Ferreira et al. (2000).

In conclusion, this work evaluated the differences among wines from various sites by GC-O analysis. These differences were compared to quantitative data from GC-FPD/FID/MS. The location of the vineyard has a significant influence on the quality and amount of active odours in the wines. The DFA method resulted in the detection of 25 odours with a NIF score at or above 45% (in BR and SJA wines) where butyric acid, isovalerianic acid, 2-phenylethanol, methional, 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, βdamascenone, \(\beta \)-ionone and furaneol were identified. It was clear that MIBP and furaneol were the compounds responsible, respectively, for the vegetative and red fruits/ caramel notes in SJA and BR wines. β-Damascenone was present in the two wines evaluated in concentrations that could add beneficial fruity notes to the wine. In BR wine, where MIBP was detected at concentration slightly above their detection threshold, β-damascenone can be masking their vegetal odour. The aromatic profile obtained by DFA confirmed the previous difference observed by classical sensory analysis between BR and SJA as being the contrast of "fruity/jam or caramel" and "vegetative" notes, respectively. These findings help to assess the aroma profile of Cabernet Sauvignon, which has been recently produced in this new grape growing region. DFA (GC-O-FID) is a useful complementary detection technique that will help to explain wine aroma diversity.

Acknowledgements

The authors warmly thank the judges who conducted the olfactometry analysis. Special thanks are also extended to Mayra Alexandrino and John Almy for English language corrections, to Villa Francioni winery and to Epagri-Estação Experimental de São Joaquim, for providing their private vineyard sections to allow this research. Leila D. Falcão gratefully acknowledges the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for providing a doctoral scholarship Brazil/France.

References

Acree, T. E., Cunningham, D. G., & Cunningham, B. J. (1984). A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. Food Chemistry, 14(4), 273–286.

- Allen, M. S., Lacey, M. J., & Boyd, S. (1994). Determination of methoxypyrazines in red wines by stable isotope dilution gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chem*istry, 42(8), 1734–1738.
- Beloqui, A. A., & Bertrand, A. (1995). Study on Sulphur compounds in wine: preliminary results. *Italian Journal of Food Science*, 7(3), 279–289
- Campo, E., Ferreira, V., Escudero, A., & Cacho, J. (2005). Prediction of the wine sensory properties related to grape variety from dynamicheadspace gas chromatography-olfactometry data. *Journal of Agri*cultural and Food Chemistry, 53(14), 5682–5690.
- Cutzach, I., Chatonnet, P., & Dubourdieu, D. (1998). Etude sur l'arôme des vins doux naturels non muscatés: 1[ère] partie: Analyse qualitative de l'arôme des banyuls et rivesaltes au cours de leur vieillissement. Journal international des Sciences de la Vigne et du Vin, 32(2), 99–110.
- Debonneville, C., Orsier, B., Flament, I., & Chaintreau, A. (2002). Improved hardware and software for quick gas chromatography—olfactometry using CHARM and GC—"SNIF" analysis. *Analytical Chemistry*, 74(10), 2345–2351.
- Devos, M., Patte, F., Rouault, J., Laffort, P., & Van Gemert, L. J. (1990). Standardized human olfactory thresholds. New-York: Oxford University Press.
- Escudero, A., Hernández-Orte, P., Cacho, J., & Ferreira, V. (2000). Clues about the role of methional as character impact odorant of some oxidized wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(9), 4268–4272.
- Falcão, L. D., De Revel, G., Perello, M. C., Moutsiou, A., Zanus, M. C., & Bordignon-Luiz, M. T. (2007). A survey of seasonal temperatures and vineyard altitude influences on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, C₁₃-norisoprenoids and the sensory profile of Brazilian Cabernet Sauvignon wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(9), 3605–36012.
- Ferreira, V., Ardanuy, M., Lopez, R., & Cacho, J. F. (1998). Relationship between flavor dilution values and odour unit values in hydroalcoholic solutions—role of volatility and a practical rule for its estimation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10), 4341–4346.
- Ferreira, V., Lopez, R., & Cacho, J. F. (2000). Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(11), 1659–1667.
- Grosch, W. (1993). Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution Analysis. *Trends in the Food Science & Technology*, 4, 68–73.
- Guedes de Pinho, P., & Bertrand, A. (1995). Analytical determination of furaneol (2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone). Application to differentiation of white wines from hybrid and various Vitis vinifera cultivars. American Journal of Enology and Viticulture, 46(2), 181–186.
- Guth, H. (1997). Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(8), 3027–3032.
- Hashizume, K., & Umeda, N. (1996). Methoxypyrazine content of Japanese red wines. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 60(5), 802–805.
- Kotseridis, Y., Anocibar Beloqui, A., Bertrand, A., & Doazan, J. P. (1998). An analytical method for studying the volatile compounds of merlot noir clone wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49(1) 44-48
- Kotseridis, Y., & Baumes, R. (2000). Identification of impact odorants in Bordeaux red grape juice, in the commercial yeast used for its fermentation and in the produced wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(2), 400–406.
- Kotseridis, Y., Baumes, R. L., Bertrand, A., & Skouroumounis, G. K. (1999). Quantitative determination de β-ionone in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *Journal of Chromatography A.*, 848(1–2), 235–317.
- Nielsen, G. S., & Poll, L. (2004). Determination of odor active aroma compounds in freshly Cut Leek (*Allium ampeloprasum* Var.Bulga) and in long-term stored frozen unblanched and blanched Leek slices by gas

- chromatography olfactometry analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52(6), 1642–1646.
- Perestelo, R., Fernandes, A., Albuquerque, F. F., Marques, J. C., & Câmara, J. S. (2006). Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: Identification of the main odourants compounds. *Analytical Chimica Acta*, 563(1-2), 154-164.
- Pineau, B., Barbe, J.-C., Van Leeuwen, C., & Dubordieu, D. (2007). Which Impact for β-Damascenone on red wines aroma? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(10), 4103–4108.
- Pollien, P., Ott, A., Montigon, F., Baumgartner, M., Muñoz-Box, R., & Chaintreau, A. (1997). Hyphenated headspace-gas chromatographysniffing technique: Screening of impact odorants and quantitative aromagram comparisons. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(7), 2630–2637.
- Rapp, A., Kripser, W., Engel, L., Ullemeyer, H., & Heimann, W. (1980).
 Off-flavor compounds in the berry and wine aroma of grapevine hybrids. I. The strawberry-like flavor. Vitis, 19, 13–23.
- Roujou de Boubée, D., Van Leeuwen, C., & Dubourdieu, D. (2000). Organoleptic impact of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine on red Bordeaux and Loire wines. Effect of environmental conditions on concentrations in grapes during ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(10), 4830–4834.
- Sabon, I., De Revel, G., Kotseridis, Y., & Bertrand, A. (2002). Determination of volatile compounds in Grenache wines in relation with different terroirs in the Rhone Valley. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), 6341–6345.
- Stevens, S. (1975). Cross modality matching. In G. Stevens (Ed.), *Psychophysics* (pp. 99–133). New York: Willey.

ANEXOS

ANEXO I

Publicações referentes a esta Tese e trabalhos paralelos relacionados

Periódicos internacionais

FALCÃO, L. D.; DE REVEL, G.; ROSIER, J. P.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Aroma Impact Components of Brazilian Cabernet Sauvignon Wines Using Detection Frequency Analysis (GC-Olfactometry). Food Chemistry, v. 107, p. 497-505, 2008.

FALCÃO, L. D., DE REVEL, G., PERELLO, M. C., MOUTSIOU, A., ZANUS, M. C., & BORDIGNON-LUIZ, M. T. (2007). A survey of seasonal temperatures and vineyard altitude influences on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, C₁₃-norisoprenoids and the sensory profile of Brazilian Cabernet Sauvignon wines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 55, n. 9, 3605-36012, 2007.

FALCÃO, L. D.; BRIGHENTI, E.; ROSIER, J. P.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Ripening and phenology of Cabernet Sauvignon grapes from young vineyards in Santa Catarina State, Brazil – a survey of mesoclimate and vineyard altitude influences (submetido).

FALCÃO, L. D.; CHAVES, E. S.; BURIN, V.; FALCÃO, A. P.; GRIS, E. F.; TOMAZI, T.; BONIN, V. BORDIGNON-LUIZ, M. T. Ripening of Cabernet Sauvignon berries from grapevines conducted in two different training Systems and environmental conditions in São Joaquim-SC (Brazil), a new grape growing region. Ciencia e Investigación Agraria, Revista Latinoamericana en Ciencias de la Agricultura (submetido).

Eventos internacionais

FALCÃO, L. D.; DE REVEL, G.; PERRELLO, M. C.; RIQUIER, L.; UBERTI, A. A. A.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Volatile fraction of young Cabernet Sauvignon wines from Santa Catarina State, a new grape growing region in Brazil. In: Congrès Terroir 2008, Nyon (Suiça), 2008.

FALCÃO, L. D.; BRIGHENTI, E.; UBERTI, A. A. A.; ROSIER, J. P.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Phenology and maturation of cabernet sauvignon grapes from young vineyards at Santa Catarina State, Brazil – A survey of vineyard altitude and mesoclimate influences. In: Congrès Terroir 2008, Nyon (Suiça), 2008.

FALCÃO, L. D.; DE REVEL, G.; PERRELLO, M. C.; ZANUS, M. C.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Vineyard altitude influences on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, - and ionones, and -damascenone, and the sensory profile of Cabernet Sauvignon wines. In: XI Congreso Latino Americano de Viticultura y Enología, Mendoza, 2007.

FALCÃO, L. D.; DE REVEL, G.; ROSIER, J. P.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Detection frequency analysis technique: screening of impact odorants of two Cabernet Sauvignon wines sensorially different. In: XI Congreso Latino Americano de Viticultura y Enología, Mendoza, 2007 (apresentação oral).

FALCÃO, L. D. Contribution de l'Olfactométrie à la caractérisation de l'arôme de vins de Cabernet Sauvignon. In: Workshop 'Outils de caractérisations des arômes, 8ème Symposium International d'Enologie, Bordeaux, 2007 (apresentação oral).

FALCÃO, L. D.; LOPES, P.; KUSKOSKI, E. M.; BURIN, V. M.; SAUCIER, C.; TEISSEDRE, P.-L.; ROSIER, J. P.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Relation between scavenging properties and phenolic content of Cabernet Sauvignon wines. In: "ŒNO 2007"-8ème Symposium International d'Œnologie, Bordeaux, p. 234, **2007**.

FALCÃO, L. D.; DE REVEL, G.; UBERTI, A.A.A.; ROSIER, J. P.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Varietal compounds in Brazilian Cabernet Sauvignon wines and soil Characterization of Santa Catarina State. In: "ŒNO 2007"-8ème Symposium International d'Œnologie, Bordeaux, p. 233, 2007.

FALCÃO, L. D.; CHAVES, E. S.; BURIN, V.; GRIS, E. F.; BONIN, V.; ROSIER, J. P. BORDIGNON-LUIZ, M. T. Ripening and Phenology of Cabernet Sauvignon Grapes from Young Vineyards in Santa Catarina State, Brazil. In: "ŒNO 2007"-8ème Symposium International d'Œnologie, Bordeaux, p. 93, **2007**.

CHAVES, E. S.; FALCÃO, L. D.; TOMAZI, T.; MALAGOLI E.; FALCÃO, A. P.; BRIGHENTI, E.; SZPOGANICS, B., BORDIGNON-LUIZ, M. Influência da condução do vinhedo sobre o teor de polifenóis, antocianinas totais e características cromáticas de extratos de uva Cabernet Sauvignon. In: XVI Jornadas de Jovens Pesquisadores da AUGM, 2006, Campinas. Anais da XVI Jornada de Jovens Pesquisadores da AUGM, v. 1, p. 1-10, 2006.

GRIS, E. F.; FERREIRA, E. A. FALCÃO, L. D.; BORDIGNON-LUIZ, M. T.; FILHO, WILHELM, D.; PEDROSA, R. C. Atividade antioxidante in vitro de extrato bruto etanólico de uvas Cabernet Sauvignon (Vitis vinifera L.) produzidas em São Joaquim (SC), Brasil. Simpósio Internacional Vinho e Saúde, Bento Gonçalves-RS, 2005 (apresentação oral).

FALCÃO, L. D.; GRIS, E. F.; FALCÃO; A. P.; CHAVES, E. S.; MALAGOLI, E.; THOMAZI, T.; PRUDÊNCIO, E. S.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Maturação da uva Cabernet Sauvignon (Vitis Vinifera L.) cultivada em Videira (SC), safra 2005. Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos (SLACA), Campinas-SP, p.1889, 2005.

GRIS, E. F.; FERREIRA, E. A. FALCÃO, L. D.; BORDIGNON-LUIZ, M. T.; FILHO, PEDROSA, R. C; YUNES, R. A. Biomonitoramento do potencial antioxidante de extratos antociânicos de Vitis vinifera L. provenientes de diferentes altitudes. Congresso Ibero-Americano de plantas medicinais, Angra Dos Reis (RJ), p.1, 2004.

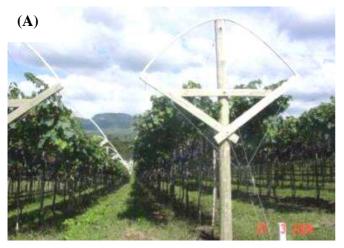
GRIS, E. F.; FERREIRA, E. A.; FALCÃO, L. D.; BORDIGNON-LUIZ, M. T.; FILHO, WILHELM, D.; PEDROSA, R. C. Antioxidant activity in vitro of anthocyanin ethanolic crude extract from brazilian Cabernet Sauvignon (Vitis vinifera L.) grape. 12th Biennial Meeting of Society for Free Radical Research, v. 36, p. S129, Buenos Aires, 2004.

Eventos nacionais

FALCÃO, L. D.; DE REVEL, G.; BRIGHENTI, E.; BONIN, V.; ROSIER, J. P.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Perfil de voláteis odoríferos em vinhos Cabernet Sauvignon do Planalto Sul Catarinense utilizando CG-Olfatometria (CGO). Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos (CBCTA), 1-5, Curitiba-PR, 2006.

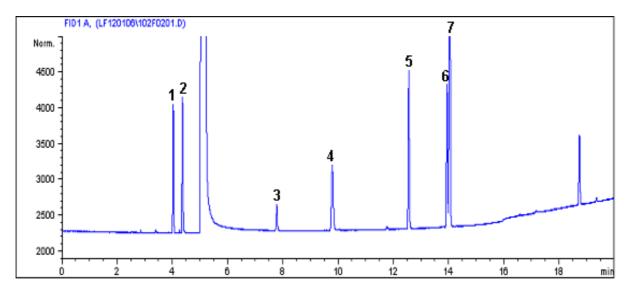
FALCÃO, L. D.; GRIS, E. F.; BRIGHENTI, E.; BONIN, V.; ROSIER, J. P.; OGLIARI, P. J.; BORDIGNON LUIZ, M. T. Evolução da maturação da uva Cabernet Sauvignon (Vitis Vinifera L.) produzida em um vinhedo de São Joaquim (SC). Congresso Brasileiro de Fruticultura, p. 1-4, Florianópolis, 2004.

ANEXO II Sistemas de Condução em V ("Manjedoura") (A) e em Vertical Shoot Positioning Trellis - VSP ("Espaldeira") (B)



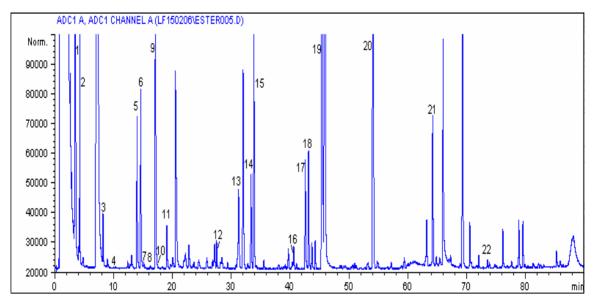


ANEXO III Cromatogramas de compostos voláteis dosados nos vinhos utilizando Cromatografia em fase gasosa



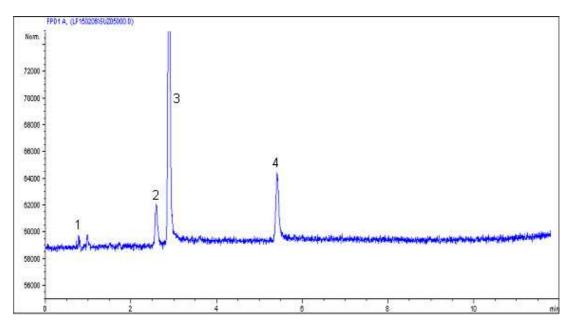
pico	Tempo de retenção	Composto volátil
1	3,885	Acetato de etila
2	4,414	Metanol
3	7,870	1-propanol
4	9,901	2-metil-1-propanol
5	12,785	4-metil-2-butanol (padrão interno)
6	14,139	2-metil-1-butanol
7	14,238	3-metil-1-butanol

A- Cromatograma CG-FID e tempo de retenção para acetato de etila, metanol e álcoois superiores.



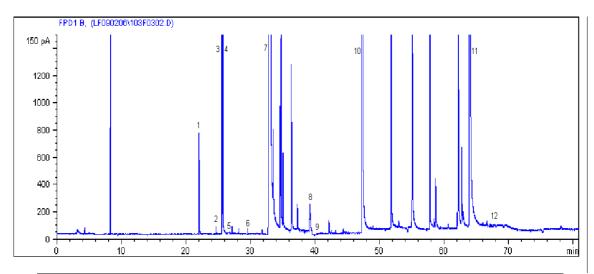
pico	Tempo de retenção	Composto volátil
1	2,706	Butirato de etila
2	4,401	Acetato de isoamila
3	8,494	Hexanoato de etila
4	10,716	Acetato de hexila
5	13,801	Lactato de etila
6	14,611	Hexanol
7	15,155	Trans-hexenal
8	16,220	Cis-hexenal
9	17,013	3-octanol (padrão interno)
10	17,684	Trans-2-hexenol
11	19,507	Octanoato de etila
12	28,179	Ácido isobutírico
13	31,281	Ácido butírico
14	33,800	Ácido isovalérico
15	34,401	Succinato de etila
16	41,00	Acetato de 2-feniletila
17	43,773	Dodecanoato de etila
18	44,000	Ácido hexanóico
19	46,450	2-feniletanol
20	54,771	Ácido octanóico
21	64,849	Ácido decanóico
22	74,149	Ácido dodecanóico

B-Cromatograma CG- FID para ácidos graxos C4-C12, ésteres de etila, acetatos de álcoois, aldeídos-C6 e álcoois-C6.



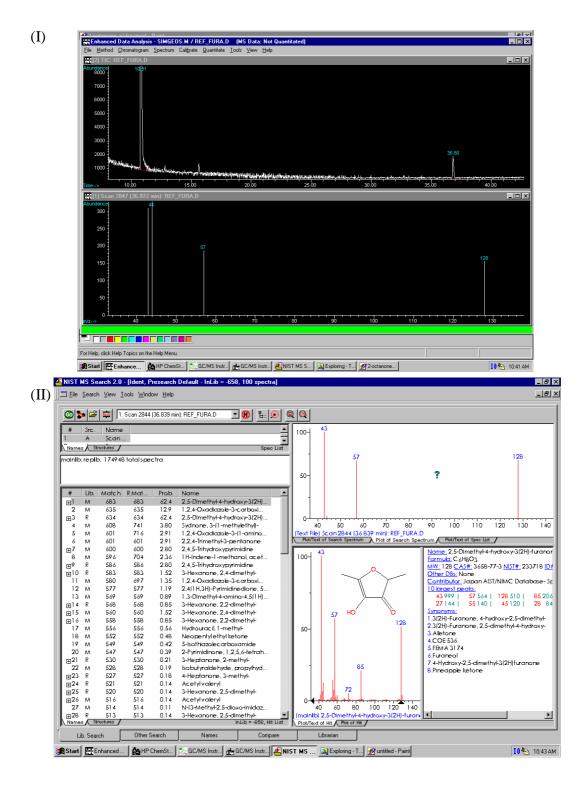
pico	Tempo de retenção	Composto volátil
1	0,985	Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)
2	2,357	Etanotiol
3	2,587	Sulfeto de dimetila (DMS)
4	5,385	Tiofeno (padrão interno)

C- Cromatograma CG-FPD e tempo de retenção para compostos sulfurados leves.

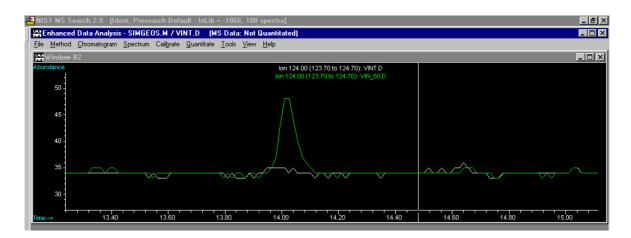


pico	Tempo de retenção	Composto volátil
1	22,915	metional
2	24,721	2-mercapto-etanol
3	25,600	2-metil-tetrahidro-3-tiofenona
4	25,768	2-metil-mercapto-etanol
5	27,192	3-etil-(metiltiol)propanoato
6	29,580	3-(metiltiol)propil acetato
7	32,894	Metionol
8	39,431	Dimetilsulfona
9	40,820	Benzotiazol
10	52,108	Ácido propiônico-3-(metiltiol)
11	64,075	4-metil-sulfanil-fenol (padrão interno)
12	67,867	Bis-(2-hidroetil)dissulfeto

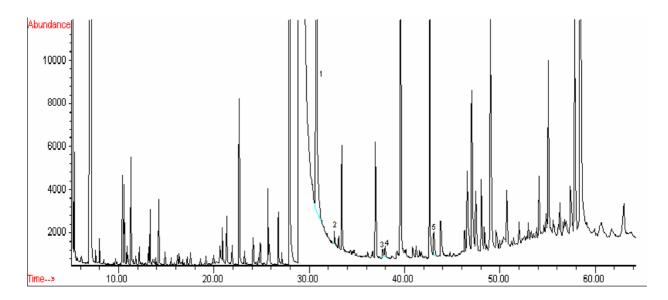
D- Cromatograma CG-FPD para compostos sulfurados pesados.



E- Cromatograma CG-MS para furaneol obtido em modo SCAN por impacto eletrônico (I) e confirmação pela biblioteca NBS75K (II).

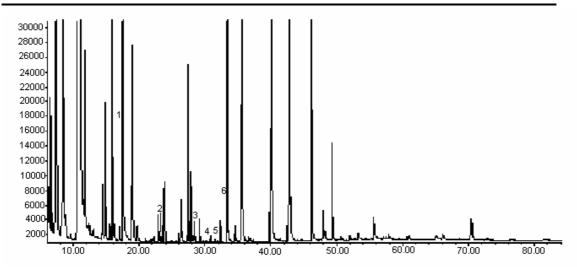


F- Sobreposição de dois cromatogramas CG-MS obtidos por impacto eletrônico em modo SIM: um vinho sem e outro adicionado de 15 ng/L de 2-metoxi-3-isobutilpirazina (IBMP).



pico	Tempo de retenção	Composto volátil	
1	31,115	Dodecanol (padrão interno)	
2	32,909	4-etilgaiacol	
3	37,188	4-etilfenol	
4	37,605	4-vinilgaiacol	
5	43,319	4-vinilfenol	

G- Cromatograma CG-MS para fenóis voláteis.



pico	Tempo de retenção	Composto volátil	
1	17,405	(padrão interno)	
2	23,147	Linalol	
3	28,358	Terpineol	
4	30,806	-citronelol	
5	31,437	5-nérol	
6	33,700	6-geraniol	

H- Cromatograma CG-MS para monoterpenos livres obtido em modo SIM por impacto eletrônico.