

# O envelhecimento atípico dos vinhos brancos

Volker Schneider<sup>1</sup> e Miguel A. Almeida

in: *Enologia*, No. 45/46, 2005, 25-29

O envelhecimento atípico é um fenómeno relativamente recente na caracterização aromática dos vinhos brancos. O seu primeiro aparecimento documentado remonta aos princípios da década de 1990 quando começou a ser constatado, de modo esporádico, em vinhos de algumas regiões vitivinícolas da Alemanha sem que, no entanto, tenha havido plena consciência nem conhecimentos do que realmente se tratava. Com o rápido alastramento do problema para outros países da Europa central e meridional nos anos seguintes, iniciou-se uma intensa pesquisa acerca das suas causas e terapias em que se destacavam essencialmente instituições investigativas da Alemanha e da Itália.

Entretanto, tal desvio aromático não tardou em ser detectado em determinados vinhos portugueses, sejam brancos maduros ou verdes, sem receber a devida interpretação da parte das empresas produtoras. Na altura em que a enologia se orienta cada vez mais pela chamada química fina, apta a identificar moléculas de impacto sensorial nunca antes investigadas e frequentemente guiada por interesses económicos de terceiros, impõe-se uma abordagem íntegra desta realidade que ameaça ser um problema cada vez mais espalhado, com graves prejuízos económicos, no meio vitivinícola internacional.

## **1. O envelhecimento atípico no contexto das várias formas de envelhecimento**

Inevitavelmente, cada vinho está sujeito a alterações aromáticas durante o seu envelhecimento. Enquanto a sua evolução decorre dentro dos parâmetros sensoriais vulgarmente conhecidos e aceitáveis, fala-se em envelhecimento no sentido banal da palavra sem qualquer referência a eventuais defeitos específicos. A partir do momento em que o estágio leva ao aparecimento de fenómenos sensoriais linguisticamente bem classificados e cientificamente identificados, a noção de envelhecimento passa a dar lugar à de defeito. Por isso, importa, em primeiro lugar, referir como é que se manifesta o envelhecimento atípico e como se distingue do envelhecimento dito normal dos vinhos brancos, pois qualquer referência ao atípico implica obrigatoriamente a existência de algo de típico ao que possa opôr-se e pelo qual se define em termos de antagonismo.

### **1.1. O envelhecimento típico**

Entende-se por envelhecimento típico dos vinhos brancos a degradação sucessiva dos atributos olfactivos descritos como frutados e florais, originários de uma interacção de compostos aromáticos oriundos tanto da uva como do metabolismo fermentativo da levedura. Os aromas provenientes da uva, chamados de primários, são responsáveis pela expressão varietal e, de forma sumária, mais resistentes às várias vias de degradação no decorrer do envelhecimento. Os aromas sintetizados pela levedura, designados de secundários e compostos maioritariamente por uma multiplicidade de ésteres, acetatos e álcoois superiores, exprimem a influência da estirpe de levedura; podem ser enaltecidos por factores tecnológicos intervenientes na fermentação alcoólica tal como a temperatura controlada sem, no entanto, apresentarem tanta resistência à degradação como os aromas primários.

A perda gradual e inevitável do aroma frutado do vinho jovem é acompanhada, numa segunda fase, pelo aparecimento de novos parâmetros aromáticos chamados de envelhecimento típico compreendendo, essencialmente, atributos olfactivos tais como chá preto, palha, feno, cogumelos, nozes e mel e que se podem resumir, mais apropriadamente, por um aroma de vegetais secos (4,16). Quando a sua intensidade ultrapassa um certo limite subjectivamente aceitável, fala-se em madeirização. Na maior parte dos casos, essa evolução olfactiva faz-se acompanhar por uma intensificação progressiva das componentes de amargura e adstringência no sabor, essa devida a uma polimerização simultânea de polifenóis de estrutura flavonóide para formas mais tânicas

---

<sup>1</sup> Autor de correspondência; e-mail: SchneiderR@t-online.de

Salienta-se que todas essas alterações se desenrolam na presença de anidrido sulfuroso livre sem implicarem a existência de acetaldeído livre com o seu conhecido cheiro próprio. A madeirização que se instala de forma quase espontânea em vinhos brancos desprovidos de anidrido sulfuroso livre é apenas a expressão máxima daquilo que se passa de maneira incomparavelmente mais lenta no decorrer do envelhecimento normal de vinhos brancos devidamente sulfitados.

Os factores mais importantes que interferem no envelhecimento típico dos vinhos brancos são a temperatura de armazenamento, a absorção de oxigénio molecular antes do engarrafamento e depois dela pela rolha, assim como a constituição polifenólica com destaque especial para a sua fracção flavonóide. A influência significativa de cada um desses parâmetros, seja de forma individual ou em interacção sinérgica, foi avaliada por vários estudos sensoriais (16). A hidrólise ácida das moléculas portadoras de um cheiro frutado desempenha um papel importante. Os resultados salientam também o forte impacto do oxigénio que mal pode ser atenuado por teores mais elevados de anidrido sulfuroso livre nem por adição de ácido ascórbico. Numerosos compostos foram identificados como produtos de oxidação, responsáveis pelos atributos olfactivos atrás referidos e característicos pelo envelhecimento típico (4,10,20,21). Justifica-se, portanto, considerar o envelhecimento típico em grande parte como um processo oxidativo.

### **1.2. Tipos de envelhecimento varietais**

No entanto, encontram-se outros tipos de envelhecimento mais ligados a determinadas castas. A título de exemplo, refira-se o aroma a querosena, característico de certos vinhos varietais da casta Riesling de elevado índice de maturação fisiológica e descrito, em termos de análise sensorial descritiva, por um cheiro a gasolina, alperces secos e o próprio termo em epígrafe. Na sua base molecular, encontra-se o 1,1,6-trimetilo-1,2-dihidronaftalina (TDN), produto de degradação não oxidativa de carotenos contidos no sumo daquela casta (23).

Compostos sulfurados voláteis, portadores de um cheiro a redução, podem ser formados a partir de precursores inodores ou pouco odores. Em vinhos de certas castas, fazem parte integrante do aroma varietal enquanto a sua expressão aromática ficar dentro de certos limites. Noutros vinhos, sem dúvida a maioria, a formação de compostos sulfurados posterior ao engarrafamento pode estar na origem de uma forte depreciação aromática. Nesses casos, o aparecimento tardio de um cheiro a redução pode se considerar, também, uma forma de envelhecimento. O fenómeno explica-se por uma hidrólise ácida de ésteres do ácido tioacético pouco odoríferos, dando origem a mercaptais de alta intensidade olfactiva (13).

### **1.3. O envelhecimento atípico**

Sirva a introdução precedente para enquadrar o envelhecimento atípico (EAT) num contexto em que é muitas vezes confundido com outros fenómenos de envelhecimento, e para o distinguir. Na realidade, existe um consenso entre provadores iniciados na matéria em descrever o perfil aromático dos vinhos afectados por cheiros tão diversos como os que lembram guarda-roupa, naftalina, detergente, sabão, flor de acácia, flor de limão, cera, roupa suja, máquina de lavar roupa etc., na ausência total de quaisquer atributos frutados ou florais (6,7,12,17). Numa fase avançada, acrescenta-se um retosabor amargo que não pode ser atribuído a taninos. Geralmente, o EAT encontra-se em vinhos magros, de reduzido volume na boca, independentemente da sua graduação alcoólica natural, embora com maior incidência para vinhos de baixa maturação fisiológica. Devido à sua atipicidade olfactiva, tais vinhos costumam ficar regularmente rejeitados como VQPRD's pelos organismos oficiais de controlo sensorial na maior parte dos países produtores. Quaisquer tentativas de tratamento curativo revelaram-se ineficazes.

## **2. Formação do envelhecimento atípico**

Logo no início dos respectivos trabalhos investigativos, o 2-amino-acetofenono (AAP) foi identificado como molécula-chave e a principal responsável pelo EAT (1,2,3). O seu limite de detecção sensorial situa-se na ordem dos 0,7-1,0 µg/l. Todos os vinhos de *Vitis vinifera*, mesmo tintos, considerados "limpos", contêm teores compreendidos entre 0,02 e 0,3 µg/l. Em vinhos afectados, esse teor pode aumentar até aos 10 µg/l. Em vinhos oriundos de portadores directos de origem americana, o AAP participa sistematicamente no aroma característico (12).

A formação do AAP e o seu aumento para concentrações susceptíveis de originar o EAT explica-se por duas vias:

- Uma síntese microbiológica por leveduras indígenas, particularmente das estirpes *Kloeckera apiculata* e *Metschnikowia pulcherrima*, implicadas em fermentações espontâneas de mostos oriundos de vinhas stressadas (2,3,6). Tendo as leveduras do género *Saccharomyces cerevisiae* pouca ou nenhuma aptidão à produção de AAP, a fermentação alcoólica não se pode considerar responsável por teores elevados em AAP desde que seja devidamente conduzida pelas técnicas de inoculação habituais.

- Uma síntese meramente química a partir do ácido indolacético (IAA) por uma reacção em cadeia que implica a degradação oxidativa do IAA por radicais superóxidos e hidróxilos de oxigénio (1,12). O IAA, como fitohormona, encontra-se sintetizado e armazenado em concentrações elevadas (>100 µg/l) no sumo da polpa quando a videira está submetida a condições de stress. Além do IAA, foram identificados outros compostos intermediários pertencentes, como ele, ao metabolismo das auxinas, tais como o triptofano e o quiruneno que dão origem, por sua vez, à formação de produtos secundários que acompanham o AAP nos vinhos afectados. Isso explica, parcialmente, uma certa variabilidade na percepção sensorial do defeito. Sendo o IAA de maior relevância como precursor inodoro no aparecimento do EAT, contudo, a intervenção de radicais livres de oxigénio merece maior atenção, dado que são eles que catalizam a transformação do IAA em AAP.

Ficou comprovado que os radicais livres surgem aquando da primeira sulfitação do vinho novo, a seguir à fermentação alcoólica, quando traços de sulfito são oxidados para sulfato (1). Isso coincide com a frequente observação prática de o EAT poder surgir logo nos primeiros dias do vinho novo sulfitado. A partir daí, o EAT deverá ser considerado mais um desvio aromático precoce do que um fenómeno de envelhecimento propriamente dito. Todavia, a reacção que dá origem ao AAP não leva ao consumo total e imediato do IAA, podendo prolongar-se, pelo contrário, durante vários meses. Essa retardação, juntamente com a degradação de aromas frutados susceptíveis de mascarar temporariamente o cheiro próprio do AAP, explica outros tantos casos de aparecimento tardio do EAT.

### 3. Prevenção enológica do envelhecimento atípico

Nos vinhos tintos, os radicais livres catalizadores da reacção são captados pelo tanino. Por isso, vinhos tintos nunca manifestam ETA. Contudo, todas as medidas de enriquecer vinhos brancos em tanino, seja por maceração pelicular ou seja por adição de taninos exógenos, não tiveram resultados equivalentes. A explicação reside na fraca capacidade do vinho branco de manter tanino em solução quando comparado com o vinho tinto, sendo fora de consideração as demais consequências gustativas de um tal enriquecimento. Do mesmo modo, procedimentos enológicos visando uma diminuição do teor em polifenóis, tal como a hiperoxigenação dos mostos (15) ou o seu tratamento por colas protéicas, ficam sem efeito sobre o eventual aparecimento do EAT. Portanto, pode-se concluir que as intervenções prefermentativas não afectam a susceptibilidade dos vinhos brancos ao EAT.

Na fase pós-fermentativa, foi demonstrado que um contacto prolongado com a levedura, tal como se pratica em regime "sur-lie", leva a um decréscimo nítido do AAP formado (10). Esse efeito explica-se pela secreção de glutatióno pela levedura e a sua acumulação no vinho. As propriedades anti-radicaís e anti-oxidativas do glutatióno e de outros peptidos são conhecidas. A observação aponta para as vantagens de uma filtração retardada dos vinhos novos sem que essa, porventura, pudesse estabilizar rigorosamente vinhos de elevado teor em IAA.

Foi finalmente com o ácido ascórbico que se encontrou um adjuvante eficaz de substituir os taninos do vinho tinto no seu papel de captar os radicais de oxigénio (14). Do ponto de vista da prática, a sua adição, de 10-20 g/hl, tem de efectuar-se, em casos de suspeita, o mais cedo possível ou seja, na altura da primeira sulfitação do vinho novo. Uma adição atrasada pode interromper a formação de AAP numa fase ulterior, mas não elimina nem mascara o AAP, entretanto formado.

O ácido ascórbico, por muito que seja útil como tratamento preventivo contra o EAT, também manifesta alguns inconvenientes na conservação dos vinhos brancos. Entre eles, conta a sua propriedade de transferir qualquer oxigénio absorvido pelo vinho completa e instantaneamente para o anidrido sulfuroso cujo teor diminui por oxidação. Em termos gerais, o ácido ascórbico, apesar da sua

actuação de anti-oxidante em determinadas condições, tende a conferir uma maior sensibilidade à oxidação aos vinhos brancos, diminui a sua estabilidade cúprica e aumenta a sua disposição a desenvolver cheiros de redução (17). Consequentemente, aconselha-se o seu uso limitado a vinhos manifestamente ameaçados de EAT.

Entretanto, como se pode avaliar atempadamente a susceptibilidade de um vinho a desenvolver o EAT? Para tal, serve um teste de envelhecimento acelerado efectuado durante três a quatro dias a 50°C. De dois frascos cheios de vinho clarificado e devidamente sulfitado, um leva uma adição complementar de ácido ascórbico a 15 g/hl. Ao fim do período de incubação, procede-se a uma avaliação olfactiva das duas variantes. Uma predisposição do vinho a formar EAT manifesta-se, por comparação directa, na variante isente de ácido ascórbico (17).

#### **4. As causas vitícolas do envelhecimento atípico**

Dado que o EAT não tem as suas origens na vinificação, tornou-se imperativo procurar as causas na viticultura. Foi referido o stress hormonal como condição de acumulação do precursor (IAA) na uva. Numerosos estudos apontam para o stress hídrico como factor decisivo. Nos hemisfério norte, as precipitações nos meses de Junho até Agosto parecem ser as mais decisivas (22). O enrelvamento contribui a acentuar o stress através da competição pelos recursos hídricos (18). Mais recentemente, ficou comprovada a influência dos raios UV-B, intensificados pelo alargamento do buraco de ozono, sobre o aparecimento do EAT nos vinhos. A pulverização de absorventes UV em vinhas predispostas à formação do EAT resultou em vinhos "limpos" quando comparados com os das parcelas não tratadas da mesma vinha (5).

O IAA é conhecido por diminuir durante a maturação fisiológica, mas em muitas regiões vitivinícolas observa-se um desfasamento crescente entre a maturação fisiológica - aromática e fenólica - e a maturação alcoólica. Em consequência, o EAT mostra tendência a afectar cada vez mais vinhos de elevada maturação alcoólica em que não se espera tal defeito. Uma maturação fisiológica deficitária, sejam quais forem as suas origens nutritivas ou climatéricas, favorece o EAT de maneira mais significativa (19). Como ela é difícil de atingir em culturas de rendimento exagerado, o efeito sinérgico de rendimento, stress hídrico e colheita precoce constitui a base mais propícia para o desenvolvimento do defeito. A figura 1 resume as causas fisiológicas que se apresentam múltiplas, complexas e interligadas (8,9,11).

As condições citadas estão igualmente na origem de uma carência dos mostos em azote assimilável pelas leveduras. A formação de compostos sulfurados nauseabondos, assim como paragens de fermentação precoces são a resposta directa e frequente da levedura a essa carência. De outra forma, o stress fisiológico na vinha que origina o EAT, coincide com o stress nutritivo da levedura. Em consequência, EAT e cheiros a redução aparecem muitas vezes em simultâneo, tornando a interpretação sensorial mais difícil (13,14). A aplicação de sulfato de cobre, em tais condições, põe em clara evidência a existência do EAT.

Não existe relação causal entre a tendência para o EAT e a carência em azote, como foi demonstrado por adição ao mosto de nutrientes complexos. Todavia, baixos índices de azoto assimilável na uva, com destaque especial para certos aminoácidos como o arginino, são um indicador seguro da tendência para o EAT. Assim, indirectamente, uma fertilização adequada em azoto e a sua mobilização por recursos hídricos suficientes deverão forçosamente integrar os meios de combate ao EAT (8,9,11).

#### **5. Resumo**

O envelhecimento atípico é um desvio aromático que pode surgir já numa fase precoce da evolução dos vinhos brancos. Caracteriza-se por um perfil aromático que lembra guarda-roupa, cera, naftalina, máquina de lavar roupa, sabão, flor de limão etc. e que se distingue nitidamente do conhecido envelhecimento oxidativo. Na sua origem está uma maturação aromática deficitária derivada de stress hídrico e nutritivo, raios UV, rendimento excessivo, e colheita antecipada. Em tais condições, ocorre uma acumulação da fitohormona ácido indolacético inodor no sumo da polpa que, a partir da primeira sulfitação dos vinhos novos, começa a transformar-se em 2-aminoacetofenono, molécula responsável pelas características sensoriais do defeito. Essa transformação é catalizada por radicais livres de oxigénio que resultam da oxidação do anidrido sulfuroso. Com o teor em ácido indolacético dado pelas condições vitícolas, as técnicas pre-fermentativas e fermentativas não influem na formação do 2-

aminoacetofenono. Na ausência de tratamentos curativos, apenas a adição de ácido ascórbico se revela um meio preventivo susceptível de impedir o aparecimento do defeito, actuando pela sua propriedade de captar radicais livres. Um teste de envelhecimento acelerado permite identificar vinhos com potencial para o desenvolvimento do envelhecimento atípico.

## Literatura

1. Christoph, N. et al. (1998): Formation of 2-aminoacetophenone and formylaminoacetophenone in wine by reaction of sulfurous acid with indole-3-acetic acid. *Vitic. Enol. Sci.*, 53, 79-86.
2. Ciolfi, G., Garofolo, A., di Stefano, R. (1996): Identification of o-aminoacetophenons as secondary metabolites of *Saccharomyces* yeast during fermentation by synthetic medium. *Vitic. Enol. Sci.*, 51, 156-158.
3. Dollmann, B. et al. (1996): Formation of the 'untypical aging of-flavour" in wine: Generation of 2-aminoacetophenone in model studies with *Saccharomyces cerevisiae*. *Vitic. Enol. Sci.*, 51, 122-125.
4. Escudero, A. et al.: Wine flavour oxidation: changes in the aroma profiles during oxidation and their potential sensory significance. In: *Proceed. Oenologie 99, 6<sup>th</sup> International Symposium of Enology*; A. Lonvaud-Funel, coord., Lavoisier, Paris 2000, 422-424.
5. Hühn, T. et al. (1999): The influence of high-energy short-wave radiation and other environmental factors on the genesis of compounds affecting the wine quality in *Vitis vinifera* L., c.v. Müller-Thurgau. *Vitic. Enol. Sci.*, 54, 101-104.
6. Hühn, T., Sponholz, W.R., Grossmann, M. (1999): Liberation of undesired aroma compounds from plant hormones by the alcoholic fermentation. In: *Proceed. 12<sup>th</sup> International Symposium of Enology, International Association for Winery Technology and Management* (editor), 151-178.
7. Hühn, T., Sponholz, W.R., Grossmann, M.: Production de substances aromatiques indésirables par les hormones des plantes lors de la fermentation alcoolique. In: *Proceed. Oenologie 99, 6<sup>th</sup> International Symposium of Enology*; A. Lonvaud-Funel, coord., Lavoisier, Paris 2000, 300-304.
8. Hühn, T. et al. (2002): Influence of environment and the effects of substrates on the value of wine components. In: *Proceed. 13<sup>th</sup> International Symposium of Enology, International Association for Winery Technology and Management* (editor), 313-328.
9. Hühn, T. et al.: Influence of environment on the composition of substrates and related atypical ageing in white wines. In: *Proceed. Oenologie 2003, 7<sup>th</sup> International Symposium of Enology*; A. Lonvaud-Funel et al., coord., Lavoisier, Paris 2003, 139-143.
10. Lavigne-Cruège, V., Cutzac, I., Dubourdieu, D.: Interprétation chimique du vieillissement aromatique défectueux des vins blancs. Incidence des modalités d'élevage. In: *Oenologie 99, 6<sup>th</sup> International Symposium of Enology*; A. Lonvaud-Funel, coord., Lavoisier, Paris 2000, 433-438.
11. Löhnertz, O. et al. (2002): Precautionary measures against ATA in viticulture. In: *Proceed. 13<sup>th</sup> International Symposium of Enology, International Association for Winery Technology and Management* (editor), 215-228.
12. Rapp, A., Versini, G. (2002): Occurrence, origin and possibilities for a decrease of atypical ageing (ATA) in wine - a survey. In: *Proceed. 13<sup>th</sup> International Symposium of Enology, International Association for Winery Technology and Management* (editor), 285-310.
13. Rauhut, D., Kürbel, H. (1994): The production of H<sub>2</sub>S from elemental sulfur residues during fermentation and its influence on the formation of sulfur metabolites causing off-flavours in wine. *Vitic. Enol. Sci.* 49, 27-36.
14. Rauhut, D. et al.: Effect of diverse enological methods to avoid occurrence of atypical ageing and related off-flavours in wine. In: *Proceed. Oenologie 2003, 7<sup>th</sup> International Symposium of Enology*; A. Lonvaud-Funel et al., coord., Lavoisier, Paris 2003, 376-379.

15. Schneider, V. (1998): Must hyperoxidation: a review. *Am. J. Enol. Vitic.* 49, 1, 65-73.
16. Schneider, V., Teschke, M. (2000): Die Aromastabilität von Weißwein. *Das deutsche Weinmagazin* 25, 10-14.
17. Schneider, V. (2004): Schreckgespenst UTA: Kann Ascorbinsäure helfen? *Das deutsche Weinmagazin* 2, 16-19.
18. Schwab, A.L., Peternel, M. (1997): Investigation about the influences of a long term green cover on must and wine quality with special consideration of franconian soil and climate conditions. *Vitic. Enol. Sci.*, 52, 20-26.
19. Schwab, A.L. et al. (1999): Influence of viticultural treatments on the formation of the untypical aging off-flavour in white wines. Part I.: Influence of the harvest time. *Vitic. Enol. Sci.*, 54, 114-120.
20. Simpson, R.F. (1978): Aroma and compositional changes in wine with oxidation, storage and ageing. *Vitis*, 17, 274-287.
21. Simpson, R.F. (1979): Aroma composition of bottle aged white wine. *Vitis*, 18, 148-154.
22. Sponholz W.R. et al. (1997): Possible influence of some viticultural parameters on the incidence of 'untypical' off-flavours in Riesling wines. *Vitic. Enol. Sci.*, 52, 41-50.
23. Versini, G. et al. (2002): Formation of 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene and other norisoprenoids in wine. Considerations on the kinetics. In: Carotenoid-derived aroma compounds. ACS Symp. Series 802, Am. Chem. Society, Washington, DC, 285-299.

**Figura 1:** Origem e formação do 2-aminoacetofenono, molécula-chave do envelhecimento atípico.

