

CENTRO
NACIONAL
DE
ESTUDOS
VITIVINÍCOLAS

LISBOA - PORTUGAL

DE VINEA ET VINO PORTUGALIAE DOCUMENTA

SET. 1965

VOL. 2

OS COMPOSTOS FENÓLICOS DA UVA E DO VINHO (1)

POR

P. RIBÉREAU-GAYON

Directeur de l'Institut d'Oenologie. Faculté des Sciences de Bordeaux

SÚMULA

POR

HUMBERTO DE ALMEIDA

Prof. da Fac. de Ciências da Universidade do Porto

A publicação, cujo título encimamos, pelo que representa de progresso científico e técnico para o estudo do vinho e porque constitui um marco altamente representativo na história da enologia mundial, parece-nos digna de ser assinalada e divulgada.

Neste sentido, considerando que o conhecimento de tão importante estudo, realizado com invulgar mestria por tão distinto cientista, seria do maior interesse para os técnicos portugueses, entendemos ser vantajosa a publicação na nossa Revista, de uma sùmula deste trabalho, tão circunstanciada quanto possível.

Desta forma, não só levamos ao conhecimento dos interessados a existência de tão importante trabalho, como fazemos justiça a um jovem técnico, pleno de competência e mérito, digno continuador de uma geração ilustre, iniciada como colaboradora de Pasteur e continuada na Universidade de Bordeus por seu ilustre bisavô, Ulisses Gayon, e por seu talentoso pai, Jean Ribéreau-Gayon, renovador na enologia clássica e tão apreciado nos meios enológicos portugueses.

DESDE 1952, tem o autor consagrado numerosos trabalhos ao estudo dos compostos fenólicos, importantes constituintes da uva e do vinho, responsáveis pelas diferenças

(1) Sùmula do trabalho: «*Les composés phénoliques du raisin et du vin*», publicado em *Ann. Physio. Veget.*, 2: 119-139, 1964. Recebido para publicação em 13/5/1965.

entre os vinhos brancos e os vinhos tintos. O conjunto dos seus resultados foi coligido em duas publicações (RIBÉREAU-GAYON, 1959 e 1964), a que se deve juntar (ou tendo como complemento) a tese do colaborador E. STONESTREET (1965). Esta curta nota dá conta dos mais importantes resultados.

As substâncias desta família, actualmente conhecidas, estão indicadas no quadro com as suas fórmulas, os seus nomes, as suas concentrações no vinho tinto e no vinho branco, bem como as suas fórmulas de combinação. A identificação destes corpos resultou, em grande parte, dos próprios trabalhos; as diferentes famílias de compostos fenólicos assinaladas neste quadro serão consideradas sucessivamente.

ACIDOS FENÓIS (ácidos benzóicos e ácidos cinâmicos)

Identificaram-se sete ácidos benzóicos e três ácidos cinâmicos, cuja concentração varia em proporções importantes (de 0,1 a 30 mg por litro). Estes ácidos encontram-se na uva sob a forma combinada, do tipo éster, donde se libertam por hidrólise alcalina; no decorrer da elaboração e da conservação do vinho, produz-se uma hidrólise lenta destas combinações. Com efeito, encontram-se sempre no vinho, simultaneamente, aqueles ácidos no estado livre e no combinado.

A natureza das combinações dos ácidos benzóicos não é conhecida actualmente. Os ácidos cinâmicos encontram-se sob a forma de combinações com os antocianos e com o ácido tartárico. Não foi possível, ao autor, confirmar a presença do ácido clorogénico (éster do ácido cafeico e do ácido quínico) que tem sido assinalado muitas vezes.

Estes ácidos, de cuja presença se suspeitava há uma dezena de anos, têm um conjunto de propriedades biológicas (propriedades antisépticas dos ácidos benzóicos, por exemplo) que por si justificariam um profundo estudo.

Ligam-se a esta família o tirosol ou álcool p-hidroxifenilético, que é um corpo de função fenol, cuja presença constante no vinho (40 mg por litro) foi demonstrada em trabalho de colaboração com J. C. SAPIE. Contrariamente a todos os outros compostos fenólicos, que provêm da uva, o tirosol é formado à custa da tirosina, durante a fermentação alcoólica.

FLAVONAS

As flavonas são pigmentos amarelos existentes nas películas das uvas tintas, sob a forma de monoglicosidos do kaempferol, do quercetol e do miricetol e do monoglucuronosídeo do quercetol. O derivado do miricetol não existe nas películas das uvas brancas.

Os heterosídeos das uvas são facilmente hidrolisados e, nos vinhos tintos, encontram-se 3 aglicões no estado livre; a sua concentração total é da ordem dos 15 mg por litro. Nos vinhos brancos que, pela técnica da sua preparação, não comportam a maceração das partes sólidas do cacho, ricas em compostos fenólicos, não se encontram os pigmentos desta família. Por consequência, estes corpos não participam da coloração dos vinhos brancos, como se admite geralmente; no estado actual dos nossos conhecimentos, não se possui nenhuma indicação sobre a natureza das substâncias responsáveis pela coloração dos vinhos brancos.

ANTOCIANOSÍDEOS

Os antocianos são os pigmentos tintos das uvas. A sua repartição é muito complexa. Segundo as espécies do género *Vitis*, o autor identificou de seis a dezassete substâncias que são monoglicosídeos, diglicosídeos ou heterosídeos acilados (sobre as quais está fixada uma molécula de ácido cinâmico, mais geralmente o ácido p-cumárico) de cinco antocianoides diferentes.

A presença de diglicosídeos é específica de certas espécies do género *Vitis* (*V. riparia* e *V. rupestris*); estão ausentes nos frutos da *V. vinifera*. O carácter «presença» dos diglicosídeos transmite-se, segundo as leis da genética, com o modo dominante.

Este resultado tem permitido ao autor a realização de um método de diferenciação das uvas e dos vinhos tintos, segundo a sua origem (*V. vinifera* ou híbridos). Este método foi adoptado pelo «Office International de la Vigne et du Vin»; por outro lado, ele faz parte dos novos métodos oficiais franceses de análise dos vinhos.

No decorrer de mais recentes estudos, o autor afinou dois métodos de doseamento dos antocianosídeos que conduzem a resultados concordantes; foi possível, assim, e pela primeira vez, avaliar a concentração dos antocianosídeos no vinho tinto; os

vinhos tintos de Bordéus contêm, logo após a vinificação, aproximadamente, 500 mg por litro de antocianosídeos; este teor diminui para cerca de metade, todos os anos, durante os primeiros tempos de conservação, e estabiliza-se, em seguida, nas proximidades de 20 mg por litro. Não é, todavia, impossível que este valor caia, na realidade, até zero e que o número mínimo (20 mg por litro) corresponda a um artifício devido aos métodos de doseamento.

Os mecanismos intervenientes neste desaparecimento dos pigmentos são mal conhecidos; uma hidrólise parece possível por analogia com o que se passa no caso dos flavonosídeos. Por outro lado, sabe-se que os antocianoides, aparecendo quando da hidrólise dos antocianosídeos, são particularmente instáveis.

De qualquer forma, os resultados do autor mostram que os antocianosídeos da uva não participam jamais na coloração dos vinhos velhos.

TANINOS

Os taninos da uva e do vinho são constituídos por polímeros das flavonas-3-óis (catequinas) e, sobretudo, das flavonas-3,4-diois leucoantocianoides. As propriedades enológicas dos taninos e, em particular, a sua adstringência estão ligadas à aptidão destes corpos para se combinarem com as proteínas. Tais propriedades dependem da natureza da polimerização.

Por consequência, para conhecer perfeitamente o tanino duma amostra de vinho, é preciso efectuar duas determinações:

- a) — doseamento dos taninos totais;
- b) — grau de polimerização.

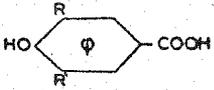
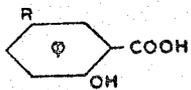
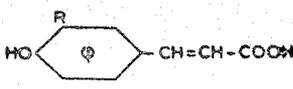
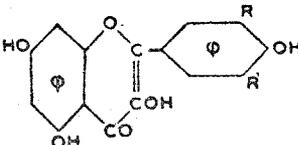
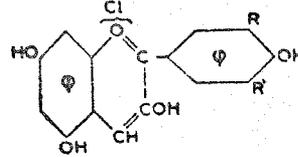
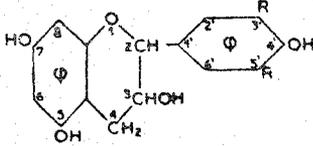
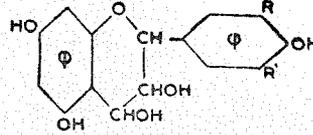
O autor tem doseado os taninos totais, aproveitando a propriedade dos taninos, formados a partir de leucoantocianoides, darem antocianoides, por aquecimento em meio ácido. Para a determinação do grau de polimerização, sugere aplicar-se a uma amostra de tanino, duas reacções (reacção de vanilina com o núcleo flavona e formação de antocianoides, por aquecimento em meio ácido) que são afectadas de maneira diferente pela polimerização.

A aplicação destes métodos permitiu mostrar, além disso, que o tanino do cango das uvas é diferente do tanino das grainhas

e das películas. Pôde, igualmente, mostrar que são os taninos que desempenham o papel mais importante na coloração dos vinhos tintos velhos.

Os vinhos tintos contêm, além disso, 3 a 6 corpos sob a forma monómera, pertencendo à família das flavonas (catequinas), que são os precursores dos taninos, mas não possuem as suas propriedades.

OS COMPOSTOS FENÓLICOS DA UVA E DO VINHO

		Teor do vinho (mg por l)		Natureza das combinações		
		tinto	branco			
<p>ÁCIDOS BENZOICOS</p>  		<p>R = R' = H, a. p-hidroxibenzoico R = OH, R' = H, a. protocatéquico R = OCH₃, R' = H, a. vanílico R = R' = OH, a. gálhico R = R' = OCH₃, a. siríngico</p> <p>R = H, a. salicílico R = OH, a. gentísico</p>		50 a 100	1 a 5	Combinações do tipo éster de natureza desconhecida.
<p>ÁCIDOS CINÂMICOS</p> 		<p>R = H, a. p-cumárico R = OH, a. caféico R = OCH₃, a. ferúlico</p>		50 a 100	1 a 5	Combinações do tipo éster com os antocianosídeos e com o ácido tartárico.
<p>FLAVONAS</p> 		<p>R = R' = H, kaempférol R = OH, R' = H, quercetol R = R' = OH, miricetol</p>		15	0	2 ou 3 glucosídeos e 1 glucuronosídeo na uva; 3 aglicões no vinho tinto.
<p>ANTOCIANOSÍDEOS</p> 		<p>R = OH, R' = H, cianidol R = OCH₃, R' = H, paeonidol R = R' = OH, delphinidol R = OCH₃, R' = OH, petunidol R = R' = OCH₃, malvidol</p>		20 a 500	0	Diferentes glucosídeos e glucosídeos acilados (a. p. cumárico); as suas estruturas variam segundo as espécies do género vitis.
<p>TANINOS</p> <p>Flavana-3-ol</p> 		<p>R = OH, R' = H, catequina R = R' = OH, gallocatequina</p>		1 500 a 5 000	0 a 100	Os taninos são constituídos por polímeros das flavanas, principalmente das flavanas 3-4 diois; no estado monómero estas flavanas estão presentes em fraca quantidade no vinho tinto.
<p>Flavana-3,4-diol</p> 		<p>R = OH, R' = H, leucocianidol R = R' = OH, leucodelphinidol</p>		50 a 100	0	
				traços	0	

DE VINEA ET VINO PORTUGALIÆ DOCUMENTA

Abrev.: *Vin. Port. Doc.*

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME II

Série II — *VITICULTURA*

- 1 . *Grácio, António Machado* — Estudos de adaptação e afinidade em viticultura. Anteprojecto de um delineamento experimental para a região demarcada dos vinhos do Dão.
- 2 . *Freitas, António G. Barjona de e Pato, Manuel A. da Silva* — Influência das condições ecológicas e das cultivares na produção vinícola. Ensaio no concelho de Torres Vedras.

Série II — *ENOLOGIA*

- 1 . *Holstein-Beck, Manuel de Souza* — Eficiência de um método de amostragem por bago em videiras.
- 2 . *Holstein-Beck, Manuel de Souza* — Aspectos enológicos da maturação da uva. II — Ensaio de 1962.
- 3 . *Pato, Mário* — Vinhos doces. Determinação da densidade que os mostos atingem quando se encontra desdobrado metade do açúcar inicial.
- 4 . *Ribéreau-Gayon, P.* — Os compostos fenólicos da uva e do vinho. *Almeida, Humberto de* — Súmula.

PARA	POUR	FOR ALL
OS ASSUNTOS	LES SUJETS	THE MATTERS
RESPEITANTES A	CONCERNANT CETTE	CONCERNING THIS
ESTA PUBLICAÇÃO	PUBLICATION	PUBLICATION
DIRIJA-SE A :	S'ADRESSER À :	ADDRESS TO :

CENTRO NACIONAL DE ESTUDOS VITIVINÍCOLAS
Rua Capitão Renato Baptista, 94-1.º
LISBOA-1 — PORTUGAL

Distribuidor :

LIVRARIA PORTUGAL
Rua do Carmo, 70-74
LISBOA - 2 - Portugal

Edit. SERVIÇO DE INFORMAÇÃO AGRÍCOLA

Tip. Alcobacense, Lt. — Alcobça

MINISTÉRIO DA ECONOMIA * SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA
DIRECÇÃO-GERAL DOS SERVIÇOS AGRÍCOLAS
