

O ENVELHECIMENTO DO VINHO DE COLARES
DE « CHÃO DE AREIA »

ESTUDO CROMATOGRÁFICO DA EVOLUÇÃO
DE ALGUNS FLAVONOIDES ⁽¹⁾

POR

J. M. R. ESTEVES-PINTO ⁽²⁾

(Laboratório Ferreira Lapa, Instituto Superior de Agronomia)

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
CONSIDERAÇÕES GERAIS	2
REGIÃO VINÍCOLA	2
PLANTAÇÃO E CULTURA DA VINHA	3
MATERIAL	6
MÉTODOS	6
RESULTADOS	7
DISCUSSÃO CRÍTICA E CONCLUSÕES	8
RÉSUMÉ	8
AGRADECIMENTO	9
BIBLIOGRAFIA	9
APÊNDICE	11

INTRODUÇÃO

PRETENDEMOS avaliar a evolução das antocianidinas obtidas por hidrólise ácida do vinho bem como das agluconas flavonois do vinho ao longo de envelhecimento deste e estabelecer possíveis relações com as suas propriedades organolépticas.

⁽¹⁾ Trabalho realizado em 1969 Subsidiado pelo Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas.

⁽²⁾ Presentemente na Universidade de Lourenço Marques.
Recebido para publicação em 11/6/73.

Antes deste estudo, que tem por base o método cromatográfico de camada fina, procedemos à descrição sumária dos factores que estão na origem deste afamado vinho.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

É o vinho matéria e como tal há que submetê-lo à análise laboratorial com vista à interpretação dos múltiplos fenómenos que o originam, o amadurecem, o envelhecem e o degradam.

E, muito embora os conhecimentos humanos sejam abundantes, aliados a uma decidida vontade de descobrir, é facto incontroverso que existe um sem número de interrogações às quais não se pode responder duma forma clara e categórica.

E isto que sucede duma forma generalizada, verifica-se igualmente ao apreciarmos o caso concreto do envelhecimento do vinho.

Desta maneira, o presente trabalho deve ser entendido como um subsídio para o estudo específico do envelhecimento do vinho de Colares na medida em que cada vinho tem o seu envelhecimento próprio, sempre dinâmico em função do tempo. Mas, porque em trabalhos anteriores (ESTEVEZ-PINTO, 1969, 1971) verificámos haver correspondência entre a evolução das substâncias polifenólicas e as características organolépticas do vinho, nomeadamente quanto ao seu amaciamento e a alteração da cor, é nosso intuito apreciar aqui se tal correspondência existe ou não no caso tão especial como é o do vinho de Colares.

Importante parece fazer notar que os vinhos obtidos na Região Demarcada de Colares, produzidos a partir da casta «Ramisco», plantada em «chão de areia», evoluem muito lentamente; vinhos inicialmente muito duros à prova, quase intragáveis, sofrem uma evolução lenta ao longo dum processo normal de envelhecimento. Tal facto, característica bem notória deste vinho, não nos parece dever dissociar-se do comportamento especial das substâncias flavonoides.

REGIÃO VINÍCOLA

A região vinícola de Colares pode dividir-se em duas subregiões, se atendermos à natureza geológica do seu terreno. Uma é constituída por areias terciárias assentando parte sobre

o granito e parte sobre uma zona argilosa ou cretácea; a outra, que é de formação sedimentar dos sistemas jurássico e cretácico do grupo mesozoico, assenta sobre granitos da idade cenozoica (CUNHA, sem data).

PLANTAÇÃO E CULTURA DA VINHA

Existem na região duas modalidades da cultura da vinha nitidamente diferenciadas: a enxertada em cepa americana localizada em solos não arenosos e que apresenta características iguais às da cultura vitícola em quase todo o País, e a da vinha europeia de «pé-franco», localizada na região de areia, que representa a forma característica e tradicional da viticultura de Colares (BARROS, 1938).

Esta última, que nos interessa aqui, é plantada no subsolo argiloso subjacente à camada arenosa. — Está provado ser esta condição indispensável ao bom desenvolvimento da vinha, pois esta absorve pela extremidade enterrada a humidade que escasseia na areia, funcionando como chupador e não por ser aí que enraiza o báculo, como o faz notar GOMES DA LUZ citado por BARROS (1938).

E, dado que assim é, facilmente se infere do dispêndio e das dificuldades que acarreta esta plantação, devido à natureza movediça das areias e à profundidade de plantio exigida para se encontrar a argila, profundidade esta que pode ir dos quatro aos dez metros, segundo afirmações de GOMES DA LUZ.

Assim, para que a plantação seja possível, obtêm-se bacelos, cujo comprimento varia entre os seis e dez metros, sendo eles podados sempre longo e enrolados ao fuste ou ramaria das árvores a fim de atingirem as dimensões necessárias após o quinto ou sexto ano (JARDIM & PAES, 1903).

O terreno é então preparado; marcam-se nele as «mantas» na extensão necessária ao plantio dos bacelos, dividem-se seguidamente estas em «bancadas», levando cada uma delas em geral, trinta bacelos (CRUZ, 1908).

É aqui, na abertura destas bancadas, que os trabalhadores se colocam em grupos situados a níveis diferentes, tirando a areia à custa de grandes enxadas e fazendo-a passar de grupo para grupo até atingir o nível do terreno (JARDIM & PAES, 1903; CRUZ, 1908).

Atingida a argila, inicia-se a plantação, enterrando a extremidade do bacelo, vinte a vinte e cinco centímetros aproximadamente, num buraco feito com alavanca (JARDIM & PAES, 1903; CRUZ, 1908; BARROS, 1938), de forma a ficarem trinta bacelos em três linhas de dez (JARDIM & PAES, 1903; CRUZ, 1908).

Só então se aterra, até dois terços de altura, para proceder à estrumação inicial, feita com estrume de curral estratificado em camadas de palmo entre camadas de areia, preenchendo-se depois de forma a que os bacelos fiquem apenas com dois olhos de fora (JARDIM & PAES, 1903; CRUZ, 1908).

Com a saída das varas, continua-se a aterrar, para fazer desaparecer a «bancada», atingindo-se o nivelmento do terreno ao fim de seis a oito anos (JARDIM & PAES, 1903).

Igualado o terreno, procede-se à construção de abrigos para proteger a vinha da acção nefasta dos ventos marítimos; para tal, utilizam-se múltiplos abrigos de caniçados, cintados por canas em linha horizontal, atadas com vimes a meio metro de altura do solo, por forma a que a parte superior da cinta tenha um pouco mais de altura, regulando sempre a altura do abrigo entre um metro e um metro e meio (CUNHA, sem data).

Nalguns pontos são os caniçados substituídos por sebes, formados por ramaria de pinheiros e outras árvores, atingindo raras vezes altura superior à dos caniçados (CUNHA, sem data).

As sebes vivas, em geral canaviais, são também utilizadas habitualmente para delimitar propriedades.

De qualquer maneira, os abrigos mais resistentes, designados por «mestres», são dispostos paralelamente à linha da costa, e outros, os «travessinhos», são-lhe perpendiculares.

A vinha é cultivada em «chanfre» e a poda usada dá lugar na mesma cepa a compridas varas que rastejam sobre a areia: os «rastões» ou «rastejões». Para isso, adopta-se a poda longa, ficando a cepa com quatro a cinco varas às quais se deixam todos os olhos excepto a parte terminal: é a poda conhecida por «estribeira» ou «por ponta» (CRUZ, 1908). Esta poda, que se faz até Março, cansa muito a videira e há que proceder ao fim de três a cinco anos à «deitadura», feita de Janeiro a Março, que não é mais que uma espécie de mergulhia sem desmame. Para tal, abre-se uma cova com um metro de largura, um metro de comprimento e meio metro de profundidade, e aí se deitam as varas curvadas após uma estrumação, havendo

o cuidado de deixar dois a três olhos fora da areia (CRUZ, 1908; CUNHA, sem data).

As cavas são feitas à enxada. A primeira, designada por «raposar» ou «encaldeirar», consiste em escavar à volta da cepa, de forma a que as raízes superficiais fiquem a descoberto; assim se deixam até Março, altura em que se faz uma nova cava. De Junho em diante podem fazer-se novas cavas, as «sachas» ou «arrendas», mas estas com o fim único de eliminar a erva que tenha surgido.

Os tratamentos contra o oídio (*Oidium tuckeri*) e o míldio (*Plasmopara viticola*) são efectuados em Maio e em Junho; este último faz-se na altura em que se levantam os cachos que estejam no chão. Para tal, erguem-se as varas de vinho, ou «rastões», horizontalmente um palmo a palmo e meio acima do solo, e conservam-se as uvas suspensas sobre esteios de canas designadas por «pontões». A vinha apresenta então o aspecto curioso de ramada junto ao solo, o que lhe permite não só aguentar melhor as varas sujeitas à acção dos ventos, mas também uma mais fácil maturação da uva e ainda evitar que seja crestada pela areia (CRUZ, 1908).

Verifica-se que a vinha plantada em «chão de areia» não é atacada pela filoxera (*Viteus vitifolii*), devido, porventura, à mobilidade das ténues partículas da areia que não lhe permite a deslocação, asfixiando-a, devido, talvez, à falta de humidade nas areias no grau que a filoxera necessita para viver e desenvolver-se ou ainda ao facto de as areias conterem bactérias que atacam aquele insecto (CUNHA, sem data).

As castas cultivadas, além do Ramisco, já referido, são: Parreira Matias, Santarém, Molar, Parreira da Velha, Tintureiro, Tinta Meuda, Bastardo, Ferreira, etc. (CUNHA, sem data); mas, de todas elas, é o Ramisco a que dá ao vinho a frescura e o magnífico bouquet cheio de delicadeza e suavidade (CRUZ, 1908) que lhe são próprios.

A vindima começa, em geral, a oito de Setembro e prolonga-se até fins do mês, mas, antes, faz-se uma vindima parcial, chamada «monda», que consiste em ir colhendo os cachos maduros.

A curtimenta é geralmente engaçada.

São, pois, todos estes factores e práticas que permitem obter o melhor vinho de mesa nacional, de delicadas qualidades «sui generis», com o seu bouquet especial, sua ligeireza, sua cor rubi maravilhosa, límpida e brilhante, seu gosto ligeiramente acidulado, que lhe dá uma agradável frescura (MINISTÉRIO DOS NEGÓCIOS ESTRANGEIROS, 1932).

MATERIAL

Não nos tendo sido possível trabalhar a mesma amostra todos os anos, optámos pela solução que consiste na análise de amostras de anos diferentes que provieram, todavia, dos mesmos vinhedos, e duma só casta, o Ramisco.

As amostras analisadas são de vinho tinto envasilhadas em garrafas de vidro escuro de sete decilitros e meio.

A tecnologia de vinificação foi a comumente usada nas Adegas Cooperativas, utilizando-se, porém, a uva meio desengaçada.

As amostras são dos anos 1968, 1967, 1966, 1963, 1955, 1943, 1932.

MÉTODOS

A técnica analítica utilizada foi a cromatografia em camada fina; todavia, para o estudo evolutivo das antocianidinas fez-se uma prévia hidrólise ácida do vinho com ácido clorídrico, sendo de seguida extraídas com álcool amílico (RIBÉREAU-GAYON, 1959). A celulose Whatman CC41 de espessura 0,25 mm foi o suporte usado (ESTEVEZ-PINTO, 1969, 1971), e o «Forestal» e a mistura n-butanol-ácido clorídrico 2N (1 + 1 em volume) foram respectivamente o primeiro e segundo eluentes empregados neste estudo.

A aplicação foi de três vezes na quantidade de 0,01 cm³ de extrato e a visualização das manchas efectuada à luz do dia e às radiações ultra-violetas.

A identificação foi obtida por confronto com cromatogramas de antocianidinas puras (padrões).

Para o estudo dos flavonóis do vinho houve que extrai-los com acetato de etilo, extracto este que concentramos em estufa de vácuo à temperatura ambiente.

O suporte usado foi a celulose Whatman CC41 de espessura 0,25 mm (ESTEVEZ-PINTO, 1969, 1971).

A fase interior da mistura álcool isoamílico-ácido acético-hexano-água destilada (3 + 1 + 3 + 3 em volume) e a fase superior da mistura álcool amílico terciário-água destilada (1 + 1 em volume) foram, respectivamente, primeiro e segundo eluentes (BOURZEIX & BANIOL, 1966) empregados neste estudo.

A aplicação foi de três vezes, na quantidade de 0,01 cm³ após dissolução do concentrado em 1 cm³ de acetato de etilo.

A visualização foi efectuada às radiações ultra-violetas, directamente e após exposição a vapores de amónia.

A identificação, conseguiu-se por confronto com cromatogramas de flavonóis puros (padrões).

RESULTADOS

Na cromatografia bidimensional das antocianidinas (em apêndice) obtidas por hidrólise ácida das amostras de 1968 e 1967 apareceram cinco antocianidinas: delfinidina, cianidina, petunidina, peonidina e malvidina.

Na da amostra de 1966 a petunidina surge sob a forma de vestígio, enquanto que as outras antocianidinas são perfeitamente visíveis à luz do dia e de dimensões de mancha idênticas às das amostras primeiramente consideradas. Nos cromatogramas das amostras de 1963, 1955, 1943 e 1932, são somente visíveis à luz do dia a cianidina e a delfinidina, surgindo-nos contudo vestígios das restantes antocianidinas, se a visualização for feita às radiações ultra-violetas.

Na cromatografia bidimensional dos flavonóis (em apêndice) extraídos directamente do vinho, conforme atrás citado, notámos às radiações ultra-violetas a existência em todas as amostras de glucósidos flavonóis. Igualmente, as agluconas flavonóis (miricetina, quercetina e campferol) com colorações amarelas quando submetidas às radiações ultra-violetas, surgem-nos em todas as amostras, não sendo notória a sua evolução ao longo processo de envelhecimento deste vinho.

DISCUSSÃO CRÍTICA E CONCLUSÕES

Ao pretendermos estabelecer relações entre a evolução das propriedades organolépticas e os compostos flavonoides considerados, verificámos que o vinho, inicialmente, apresenta colorações violáceas que mudam a rubi, nunca atingindo verdadeiramente, nem mesmo na amostra de 1932, as colorações atijoladas típicas dum vinho velho. De qualquer maneira, correlações existem, já que a passagem à cor rubi se verifica com o desaparecimento das antocianidinas petunidina, peonidina e malvidina nos cromatogramas, quando visualizados à luz do dia.

Quanto à evolução do aroma e sabor da amostra de 1968 para a amostra de 1932 nada de notável se verifica. Igualmente, as agluconas flavonois não evoluem de modo significativo da amostra de 1968 para a amostra de 1932. Este paralelismo de comportamento entre a evolução do aroma e sabor e das agluconas flavonois já foi anteriormente notado (ESTEVEZ-PINTO, 1969, 1971), só que, nos trabalhos anteriores foi verificada notória evolução das agluconas flavonois e correspondente evolução do aroma e sabor enquanto que, no presente trabalho, nenhuma evolução significativa se verifica quer no aroma e sabor, por um lado, quer nas agluconas flavonois por outro, o que mostra haver importante correlação entre estes compostos químicos e as propriedades organolépticas.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous prétendons évaluer de l'évolution des anthocyanidines obtenues par hydrolyse acide du vin, aussi bien que des aglycones flavonols du vin, le long de son vieillissement, et établir de possibles relations entre l'évolution de celles-ci et les propriétés organoleptiques du vin.

Avant cet étude, nous faisons une description sommaire des facteurs qui sont à l'origine de ce vin si renommé, qui est obtenu à partir de la vigne européenne «francs de pied», de la variété «Ramisco», dans la région des sables de Colares.

Nous vérifions qu'au début le vin présente une couleur violacée qui devient couleur de rubis et, vraiment, il n'atteint jamais, pas même dans l'échantillon de 1938, les colorations de brique, typiques d'un vin vieux.

Il y a donc une corrélation entre le passage à la couleur de rubis et la disparition des anthocyanidines — paeonidine, pétunidine et malvidine, quand on visualise les chromatogrammes à la lumière du jour.

En ce qui concerne l'évolution de l'arôme et de la saveur, de l'échantillon de 1968 pour l'échantillon de 1932, il n'y a rien de remarquable à signaler. Egalement, les aglycones flavonois ne disparaissent pas d'une façon significative de l'échantillon de 1968 pour l'échantillon de 1932.

Il y a, donc, un parallélisme entre le comportement de l'arôme et de la saveur et celui des aglycones flavonois, comme nous l'avions déjà remarqué (ESTEVEZ-PINTO, 1969, 1971). Seulement, dans les travaux précédents, nous avons vérifié une remarquable et graduelle disparition des aglycones flavonois et une correspondante évolution de l'arôme et de la saveur du vin.

AGRADECIMENTO

Ao Engenheiro ACÚRCIO RODRIGUES que soube transmitir-nos sempre a importância da amizade alicerçada na dignidade.

BIBLIOGRAFIA

- BARROS, H.
1938 *A Região de Colares*. Ministério da Agricultura. Direcção-Geral dos Serviços Agrícolas. Serviço Editorial da Repartição de Estudos, Informação e Propaganda. Série: Estudos de Informação Técnica. N.º 5.
- BOURZEIX, M. & BANIOL, P.
1966 L'isolament des flavonols du vin par chromatographie sur couche mince de cellulose. *An. Technol. Agric.* 15 (2): 211-217.
- CRUZ, J. M. A.
1908 *A Vinha e o Vinho de Colares*. Dissertação inaugural apresentada ao Conselho Escolar do Instituto de Agronomia e Veterinária. Typographia Eduardo Rosa. Lisboa.
- CUNHA, A. A. R. DA
(sem data) *O Vinho de Colares*. Imprensa Africana. Lisboa.
- ESTEVEZ-PINTO, J. M. R.
1969 *Envelhecimento do vinho. Compostos fenólicos a sua evolução. Estudo efectuado em vinhos da Adega Cooperativa do Fundão*. Relatório final do Curso de Engenheiro Agrónomo. Lisboa.
- 1971 Evolução dos compostos polifenólicos no envelhecimento do vinho. *Vin. Port. Doc.* Série II, 5 (6): 1-63.

JARDIM, V. & PAES, F. C.

1903 *A Viticultura de Collares*. Separata de «A Vinha Portuguesa»,
n.º 5 e 6 de Maio e Junho de 1903. Oficina Typographica. Lisboa.

RIBÉREAU-GAYON, P.

1959 *Recherches sur les anthocyanes des végétaux. Application au
Genre Vitis*. Librairie Generale. Paris.

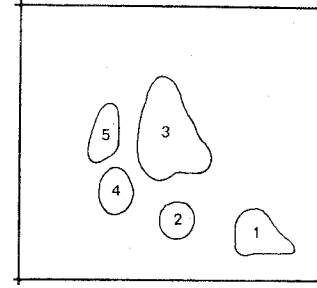
(Sem autor)

1932 *Le Portugal et son activité économique*. Ministère des Affaires
Etrangères. Direction Générale des Affaires Commerciales 177-185.
Lisboa.

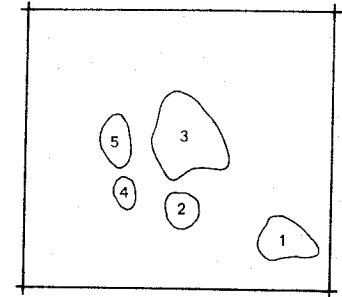
APÊNDICE

ANTOCIANIDINAS

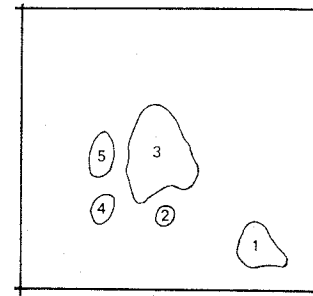
Colheita de 1968



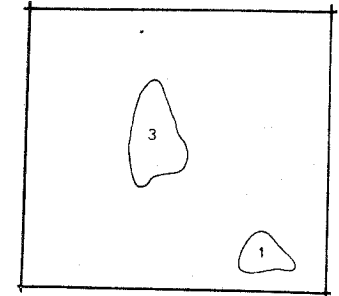
Colheita de 1967



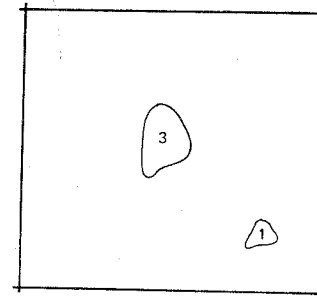
Colheita de 1966



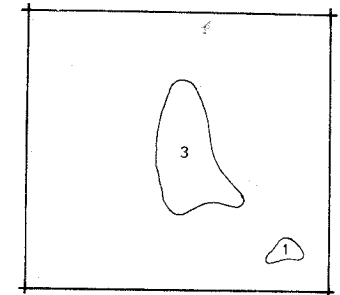
Colheita de 1963



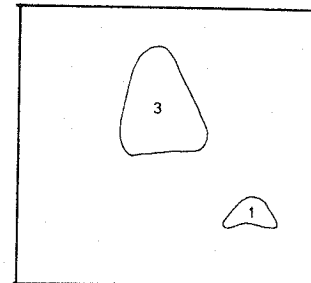
Colheita de 1955



Colheita de 1943



Colheita de 1932



ANTOCIANIDINAS

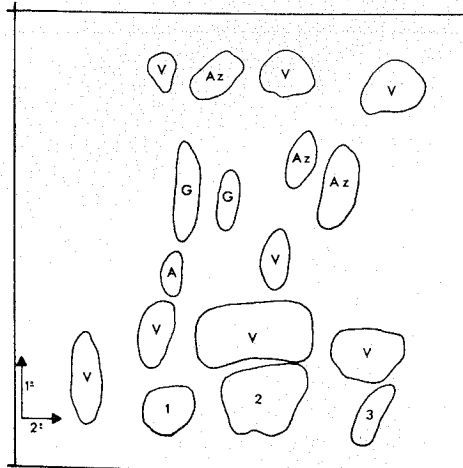
- 1 — Delfinidina
- 2 — Petunidina
- 3 — Cianidina
- 4 — Malvidina
- 5 — Peonidina

Representação do sentido dos desenvolvimentos :

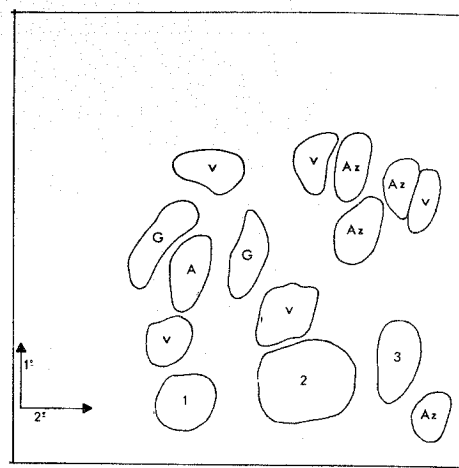
- 1.º — Horizontal sinistrorso
- 2.º — Vertical ascendente

FLAVONOIS

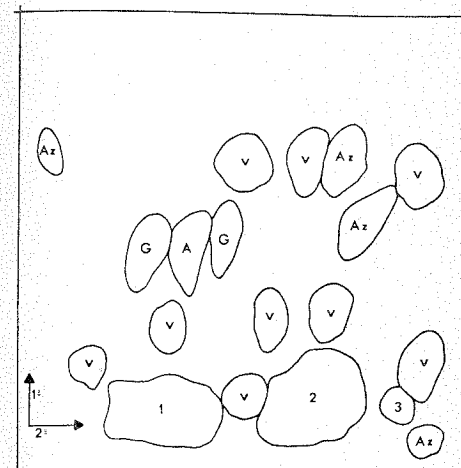
Colheita de 1968



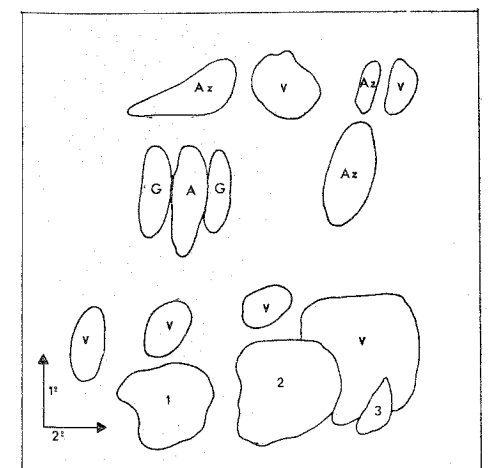
Colheita de 1967



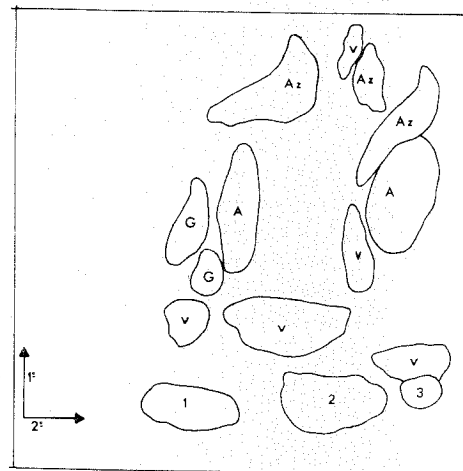
Colheita de 1966



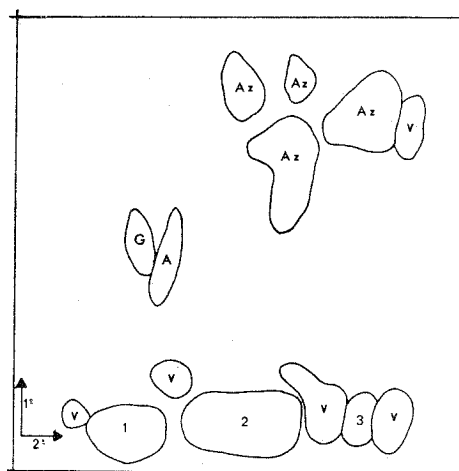
Colheita de 1963



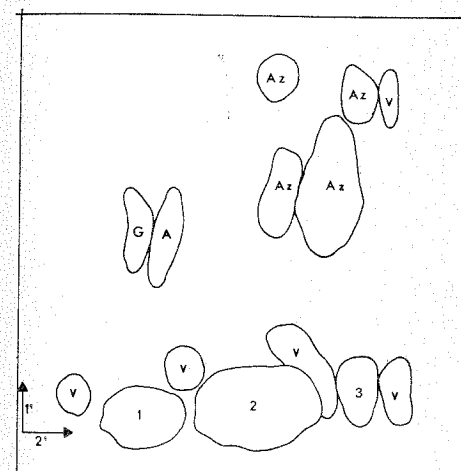
Colheita de 1955



Colheita de 1943



Colheita de 1932



FLAVONOIS

1 — Miricetina; 2 — Quercetina;
 3 — Campferol; G — Glucósido
 flavonol; A — mancha amarela;
 Az — Mancha azul; V — Mancha
 violeta.

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME VI

Série II — ENOLOGIA

- 1 . *Garcia, António Sérgio Curvelo e Ana Maria de Oliveira Simões* — Utilização da cromatografia em fase gasosa no estudo dos aromas dos vinhos e das aguardentes.
- 2 . *Belchior, António Pedro da Costa e António Sérgio Curvelo Garcia* — Comportamento de alguns constituintes voláteis das aguardentes tipo «Cognac» no decurso da destilação.
- 3 . *Pato, Manuel Augusto da Silva, Maria Helena M. L. Serra da Silva Pato e Maria Emilia Ferreira* — A determinação, por electrotitulação, dos ácidos orgânicos dos mostos, dos sarros e dos vinhos.
- 4 . *Pato, Manuel Augusto da Silva* — A acção da fermentação maloláctica na acidez real dos vinhos.
- 5 . *Pato, Manuel A. Silva* — Determinação do álcool provável dos vinhos parcialmente fermentados por densimetria e ebuliometria.
- 6 . *Esteves-Pinto, J. M. R.* — O envelhecimento do vinho de Colares de «chão de areia». Estudo cromatográfico da evolução de alguns flavonoides.